

Elektronenspinresonanz in Systemen mit ferromagnetischen Korrelationen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der
Technischen Universität Dresden**

von

Dipl.-Phys. Tobias Förster
geboren am 29. Oktober 1979 in Zwickau



Max-Planck-Institut
für Chemische Physik fester Stoffe

MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

GUTACHTER:

Prof. Dr. Frank Steglich
Prof. Dr. Alois Loidl

Beginn der Promotion: 01.08.2006
Eingereicht am: 26.08.2011

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Symbole	vii
Abkürzungsverzeichnis	xi
Einleitung	1
1 Theoretische Modelle	5
1.1 Auswirkungen des Kristallfeldes	5
1.2 Phasenübergänge, Landau-Ginzburg Theorie und Quantenphasen- übergänge	7
1.3 Physik Niederdimensionaler Spin-Systeme	9
1.3.1 Das zweidimensionale XY-Modell	12
1.3.2 Das J_1 - J_2 -Modell auf dem Quadratgitter	15
1.4 4 <i>f</i> -Magnetismus, Kondoeffekt und Kondogitter	16
1.4.1 Vom freien Elektronengas zur Landau-Fermi-Flüssigkeit . .	16
1.4.2 Kondo-Effekt, RKKY-Wechselwirkung und Schwere Fer- mionen Systeme	18
1.4.3 Cer: 4 <i>f</i> -Magnetismus	20
1.5 Schwach magnetische Metalle	21
1.5.1 Pauli-Suszeptibilität und spontan aufgespaltene Bänder . .	22
1.5.2 Spinfluktuationen in itineranten Magneten und marginale Fermiflüssigkeit	24
1.6 Dichtefunktionaltheorie	26
2 Grundlagen der Elektronenspinresonanz	31
2.1 Prinzip der magnetischen Resonanz und ESR Parameter	31
2.1.1 Linienform	32
2.1.2 Intensität	35
2.1.3 <i>g</i> -Faktor	37
2.1.4 Linienbreite und Spin-Relaxation	38
2.2 Experimenteller Aufbau	40
2.3 ESR in niederdimensionalen Systemen	42
2.4 ESR an Metallen und Kondogitter Systemen	44
2.4.1 Auswirkungen der Wechselwirkungen zwischen lokalen Mo- menten und Leitungselektronen auf die ESR	44

2.4.2	ESR in Kondogittersystemen	45
2.5	Leitungselektronenspinresonanz	51
2.5.1	Linienform in der LESR	51
2.5.2	Elliot-Yafet Theorie und ihre Verallgemeinerung	53
2.6	ESR an magnetischen Phasenübergängen	55
3	ESR in CeTPO (T=Ru, Os) und CeFeAs_{1-x}P_xO	59
3.1	Die Eigenschaften von CeTPO (T=Ru, Os) & CeFeAs _{1-x} P _x O	59
3.1.1	Das ferromagnetische Kondogitter CeRuPO	60
3.1.2	Das antiferromagnetische Kondogitter CeOsPO	64
3.1.3	Die Dotierungsreihe CeFeAs _{1-x} P _x O	64
3.2	CeRuPO und CeOsPO: Die Bedeutung FM Fluktuationen für die Beobachtbarkeit der ESR in Kondo-Gitter Systemen	70
3.3	ESR an CeRuPO Einkristallen	74
3.3.1	Anisotropie und Temperaturverhalten des g-Faktors	77
3.3.2	Anisotropie und Temperaturverhalten der Linienbreite	80
3.4	Entwicklung der ESR in der Dotierungsreihe CeFeAs _{1-x} P _x O	84
3.4.1	CeFeAs _{0.7} P _{0.3} O - Supraleitung und Ferromagnetismus	87
3.5	Zusammenfassung ESR in CeTPO und CeFeAs _{1-x} P _x O	93
4	ESR in den frustrierten Quadratgittern AA'VO(PO₄)₂	97
4.1	Struktur und magnetische Eigenschaften AA'VO(PO ₄) ₂	97
4.2	ESR an polykristallinen SrZnVO(PO ₄) ₂ & BaCdVO(PO ₄) ₂	103
4.2.1	SrZnVO(PO ₄) ₂	103
4.2.2	BaCdVO(PO ₄) ₂	108
4.3	ESR an Pb ₂ VO(PO ₄) ₂ -Einkristallen	112
4.3.1	Anisotropie der Resonanz	113
4.3.2	Temperaturabhängigkeit	115
4.4	Zusammenfassung der ESR in den frustrierten Quadratgittern	117
4.4.1	Analyse der Linienbreitendivergenz am Phasenübergang	120
5	Leitungselektronenspinresonanz in Nb_{1-y}Fe_{2+y}	125
5.1	Das magnetische Phasendigramm von Nb _{1-y} Fe _{2+y}	125
5.2	LESR in polykristallinen Nb _{1-y} Fe _{2+y}	129
5.2.1	Proben mit ferromagnetischer Ordnung	129
5.2.2	Proben mit SDW-Ordnung	133
5.2.3	Zusammenfassung polykristalline Proben	134
5.3	Bandstruktur und verallgemeinerte Elliot-Yafet-Theorie in NbFe ₂	136
5.4	LESR in einkristallinen Proben von Nb _{1-y} Fe _{2+y}	140
5.4.1	Fe-reicher Einkristall: y=0.016	140
5.4.2	Stöchiometrischer Einkristall: NbFe ₂	145
5.4.3	Nb-reicher Einkristall: y=-0.008	145

5.5 Zusammenfassung LESR in $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$	150
6 Zusammenfassung und Ausblick	153
Anhang	157
A.1 Das zweite Moment der Dipol-Dipol-Wechselwirkung	157
A.2 Untersuchte $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ -Proben	158
Literaturverzeichnis	159

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Symbole

Als Dezimaltrennzeichen wird in dieser Arbeit der Punkt entsprechend der internationalen Schreibweise verwendet. Für alle Meßgrößen werden SI-Einheiten verwendet. Allerdings wird das äußere angelegte Magnetfeld mit B bezeichnet und in der Einheit T angegeben.

A	Koeffizient des quadratischen Terms in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes.
Amp	Amplitude des ESR-Signals.
a, b, c	Gittervektoren der kristallographischen Einheitszelle.
\vec{B}	Vektor der magnetischen Feldstärke.
B	Betrag der magnetischen Feldstärke.
B_{Res}	Resonanzfeld.
ΔB	Linenbreite in Einheiten des Magnetfelds.
\vec{b}	Vektor des magnetischen Feldes der Mikrowelle.
b	Betrag des magnetischen Feldes der Mikrowelle.
c_{el}	elektronischer Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität.
C	Curie-Konstante.
D	Dimensionalität des Gitters.
d	Zahl der wechselwirkenden Spinkomponenten.
E	Energie.
E_F	Fermi-Energie.
ΔE	Energielücke oder -unterschied.

f_{Mw}	Frequenz der Mikrowellenstrahlung.
f_{Res}	Resonanzfrequenz der ESR.
g	g -Faktor.
g_{e}	g -Faktor des freien Elektrons.
Δg	Verschiebung des g -Faktors.
Δg_{e}	Differenz zwischen g_{e} und gemessenem g -Faktor.
Δg_{ion}	Differenz zwischen ionischem und gemessenem g -Faktor.
g_{\perp}	g -Faktor für Orientierung des Magnetfeldes senkrecht zur c -Achse.
g_{\parallel}	g -Faktor für Orientierung des Magnetfeldes parallel zur c -Achse.
g_{L}	Landé g -Faktor.
\mathcal{H}	Hamiltonoperator.
I_{ESR}	Intensität der ESR-Signals.
\mathcal{J}	Gesamtdrehimpulsquantenzahl.
J	Austauschkonstante.
\vec{k}	Wellenvektor.
k_{B}	Boltzmannkonstante.
k_{F}	Fermi-Wellenvektor.
M	Magnetisierung.
M_2	zweites Moment eines Hamiltonoperators.
m_{e}	Ruhemasse des Elektrons.
m^*	Renormierte Masse der Quasiteilchen.
N	Zustandsdichte.
\mathcal{N}	Demagnetisierungsfaktor.
P_{abs}	absorbierte Mikrowellenleistung.
p	kritischer Exponent der ESR-Linienbreite.

\vec{Q}_{AFM}	antiferromagnetischer Ordnungsvektor.
\vec{q}	magnetischer Wellenvektor.
R_{W}	Wilson-Verhältnis.
\vec{S}	Spin der magnetischen Atome.
\vec{s}	Spin des Leitungselektrons.
T	Temperatur.
T_{krit}	kritische Temperatur eines magnetischen Phasenübergangs.
T_{coh}	Kohärenztemperatur.
T_{KT}	Kosterlitz-Thouless-Temperatur.
T_{K}	Kondo-Temperatur.
T_{N}	Néel-Temperatur.
T_{C}	Curie-Temperatur.
t	Zeit.
t_1	Spin-Gitter Relaxationszeit.
t_2	Spin-Spin Relaxationszeit.
t_{D}	Diffusionszeit.
V	Volumen.
x, y	Konzentration in Substitutionsreihen.
z	dynamischer kritischer Exponent der Korrelationslänge.
α	Dispersions-zu-Absorptionsverhältnis.
γ	gyromagnetisches Verhältnis.
γ_0	Sommerfeldkoeffizient.
Γ_{Spin}	Linienbreite in Frequenzeinheiten (Relaxationsrate).
Δ_{KF}	Kristallfeldaufspaltung.
δ_{Skin}	Eindringtiefe des Mikrowellenfeldes (Skineffekt).
Θ	reduzierte Temperatur.
Θ_{W}	Weiss-Temperatur.

θ	Winkel.
λ	Parameter des Molekularfeldes.
$\vec{\mu}$	magnetisches Moment.
μ_0	magnetische Feldkonstante.
μ_B	Bohrsches Magneton.
μ_{sat}	Sättigungsmagnetisierung.
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment.
ν	kritischer Exponent der Korrelationslänge.
ξ	Korrelationslänge.
ρ_s	Spinsteifigkeit.
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand.
ρ_0	Restwiderstand.
σ	elektrische Leitfähigkeit.
τ	mittlere Streuzeit.
$1/\tau$	Streurate.
τ_c	Korrelationszeit.
χ	magnetische Suszeptibilität.
χ_0	Sättigungswert der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen.
χ_{Curie}	Curie-Suszeptibilität.
ω	Kreisfrequenz.
ω_L	Lamorfrequenz.

Abkürzungsverzeichnis

D/A	Dispersions-zu-Absorptionsverhältnis.
DFT	Dichtefunktionaltheorie.
DMW	Dzyaloshinsky-Moriya Wechselwirkung.
ESR	Elektronenspinresonanz.
FPLO	Full-Potential-Local-Orbital-Scheme.
GGA	Generalized-Gradient-Approximation.
kAF	kollineare antiferromagnetische Ordnung.
LESR	Leitungselektronenspinresonanz.
LFF	Landau-Fermi-Flüssigkeit.
LSDA	Local-Spin-Density-Approximation.
NN	nächste Nachbarn.
QKP	quantenkritischer Punkt.
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-Wechselwirkung.
SDW	Spindichtewelle.
ÜNN	übernächste Nachbarn.

Einleitung

Das Studium des Magnetismus war schon immer ein bedeutender Teil der experimentellen und theoretischen Physik, doch erst die Entdeckung der Maxwell-Gleichungen im 19. Jhd. brachte erste Antworten auf die Frage nach der Ursache dieses Phänomens. Die Vereinigung von Magnetismus und Elektrizität in diesen Formeln war ein großer Fortschritt der klassischen Physik. Allerdings konnte die Frage, warum z.B. Nickel oder Eisen ferromagnetisch sind und Kupfer oder Aluminium nicht, allein damit noch nicht beantwortet werden. Erst mit der Einführung der Quantenmechanik zeigte sich, dass alle Elementarteilchen einen Eigendrehimpuls besitzen. Diese auch Spin genannte Eigenschaft geht bei elektrisch geladenen Teilchen wie dem Elektron mit einem magnetischen Dipolmoment einher. In einem Atom heben sich die meisten Spins der Elektronen als Folge des Pauli-Prinzips gegenseitig auf und nur die Spins der ungepaarten Elektronen bestimmen die magnetischen Eigenschaften des gesamten Atoms. Fügt man nun die magnetischen Atome zu einem Festkörper zusammen, kommt es unter anderem zu einer Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen, der sogenannten Austauschwechselwirkung¹. Diese Wechselwirkung sorgt für eine Ausrichtung der Spins im Festkörper und letztlich zur ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Ordnung (siehe auch Kapitel 1.3). Zwischen den frei beweglichen Elektronen im Leitungsband eines Metalls existiert die selbe Wechselwirkung. Unter bestimmten Umständen kommt es zu einem positiven Feedback und das Leitungsband spaltet sich spontan in zwei Bänder mit jeweils entgegengesetzten Spinrichtungen. Das Metall wird dadurch zum Ferromagneten (siehe Kapitel 1.5). Der Magnetismus in Festkörpern kann also nur als ein kollektives Phänomen eines korrelierten Vielteilchensystems verstanden werden.

In vielen Fällen ist eine Beschreibung des Festkörpers möglich, wenn die Korrelationen zwischen den Elektronen nicht zu stark sind. So ist z.B. die Landau-Fermi-Flüssigkeitstheorie (siehe Kapitel 1.4.1) sehr erfolgreich in der Beschreibung von einfachen Metallen. Werden die Korrelationen aber sehr stark und/oder existieren mehrere „konkurrierende“ Wechselwirkungen, ist es ungleich schwieriger diese stark korrelierten Systeme zu beschreiben, gleichzeitig zeigen diese aber noch viele interessante und teilweise unverstandene Eigenschaften und Phänomene wie z.B. Supraleitung, Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten, Kondo-Effekt, ungewöhnli-

¹Die Austauschwechselwirkung ist eine Folge der quantenmechanischen Eigenschaften der Elektronen, des Pauli-Prinzips und der elektrostatischen Abstoßung geladener Teilchen.

che magnetische Phasen, Frustration und Quantenphasenübergänge. All diesen unterschiedlichen Phänomenen ist aber eines gemein: sie entstehen wie der Magnetismus aus dem Zusammenspiel der korrelierten Elektronen untereinander sowie mit dem Kristallgitter der Atomrümpfe. Die für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wichtigen theoretischen Grundlagen der stark korrelierter Systeme werden kurz in **Kapitel 1** eingeführt.

Um ein Verständnis für diese stark korrelierten Systeme zu entwickeln und um vorhandene Theorien über ihr Verhalten zu verifizieren, ist es unerlässlich diese Stoffe mit unterschiedlichen experimentellen Methoden zu untersuchen, um ein möglichst umfassendes Bild zu erhalten. Dafür existieren eine Vielzahl von experimentellen Ansätzen, die man grob danach einteilen kann, ob sie eine Volumeneigenschaft messen (z.B. spezifische Wärme, Suszeptibilität) oder ob sie lokale Eigenschaften auf bestimmten Gitterplätzen bestimmen können. Die in dieser Arbeit verwendete Methode der Elektronenspinresonanz (ESR) gehört zu der letzteren Kategorie. Beim ESR Experiment wird der Spinzustand der Elektronen durch ein äußeres Magnetfeld aufgespalten. Gleichzeitig befindet sich die Probe in dem magnetischen Wechselfeld einer Mikrowelle. Wenn die energetische Aufspaltung des Spinzustandes mit der Energie der Mikrowelle übereinstimmt, wird das Elektron auf das höhere Energieniveau angeregt und entnimmt dem Mikrowellenfeld hierfür Energie. Nach einer kurzen Zeit relaxiert das Elektron zurück in den Grundzustand und gibt die aufgenommene Energie an das Gitter des Festkörpers oder andere mit ihm wechselwirkenden Elektronen ab. Es werden nun die aufgenommene Energie, das magnetische Feld bei dem dieser Prozess stattfindet und die Dauer der Relaxation ausgewertet. Aus der Temperaturabhängigkeit sowie der Winkelabhängigkeit dieser Größen lassen sich vielfältige Rückschlüsse auf die internen Felder und Relaxationsprozesse und damit letztlich auf die Wechselwirkungen im Festkörper bilden. Der große Vorteil der ESR ist, dass sie direkt an den Elektronen durchgeführt wird, die die Eigenschaften des Festkörpers mit ihren Korrelationen bestimmen. Letztere können allerdings auch das Verständnis der ESR erschweren oder eine Beobachtung der ESR verhindern, weil der angeregte Spin z.B. zu schnell relaxiert, um durch das Experiment detektiert zu werden. Die Grundlagen der ESR findet man in **Kapitel 2**.

In den letzten Jahren stehen vermehrt Materialien mit ferromagnetischen Korrelationen im Fokus der Forschung an elektronisch korrelierten Systemen. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen wird intensiv nach einem System mit einem lokalen ferromagnetischen quantenkritischen Punkt gesucht. Aus theoretischen Vorhersagen existiert bisher kein geschlossenes Bild für dieses Szenario und viele untersuchte Systeme werden bei Unterdrückung des Ferromagnetismus antiferromagnetisch. Zum anderen gibt es mehrere Vorhersagen für das Verhalten eines itineranten ferromagnetischen Systems an einem Quantenphasenübergang. Die itineranten Ferromagneten sind aber auch wegen dem bisher nur teilweise ver-

standen den Einfluss der Spin-Fluktuationen auf die physikalischen Eigenschaften dieser Systeme interessant.

Ferromagnetische Fluktuationen spielen außerdem eine wichtige Rolle für die Beobachtbarkeit der ESR in den sogenannten Kondogitter-Systemen (siehe Kapitel 1.4). In diesen stark korrelierten Systemen gab es gute Argumente gegen eine Beobachtbarkeit der ESR (siehe Kapitel 2.4), was durch die Abwesenheit einer ESR in einer Vielzahl von Kondogitter-Systemen gestützt wurde. Deshalb war es eine große Überraschung, als man in YbRh_2Si_2 ein sehr deutliches Signal beobachten konnte [1]. Da in YbRh_2Si_2 starke ferromagnetische Korrelationen existieren und diese zu einer Verschmälerung des ESR-Signals führen können, vermutete man einen Zusammenhang mit der Beobachtbarkeit der ESR in diesem System.

Diese Vermutung stand am Anfang dieser Arbeit und es wurden drei Systeme ausgewählt, um einerseits den Einfluss ferromagnetischer Korrelationen auf die ESR in verschiedenen Klassen von stark korrelierten Systemen zu untersuchen und andererseits um bisher durchgeführte Messungen anderer Methoden zu ergänzen.

Zu Beginn dieser Arbeit wurden die Cer-Metall-Oxypniktide CeRuPO und CeOsPO untersucht. Die beiden strukturell homologen Verbindungen sind Kondogitter-Systeme, wobei CeRuPO den seltenen Fall eines ferromagnetischen Kondogitters darstellt. CeOsPO ordnet dagegen antiferromagnetisch. Es bot sich somit die Möglichkeit, die ESR in zwei sehr ähnlichen Systemen mit unterschiedlichen magnetischen Korrelationen zu vergleichen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in **Kapitel 3** dargestellt und führten zu mehreren theoretischen Arbeiten, die das Verständnis der ESR in Kondogitter-Systemen entscheidend voranbrachten und die Wichtigkeit ferromagnetischer Korrelationen für die Beobachtbarkeit der ESR in diesen Verbindungen betonen. Die Dotierungsreihe $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ besitzt die selbe Kristallstruktur wie die beiden anderen Ce-Verbindungen. In den Verbindungen dieser Reihe existiert sowohl eine antiferromagnetische Ordnung der Fe-Atome als auch der Ce-Atome. Während die Fe-Ordnung mit steigendem Phosphoranteil unterdrückt wird, ändert sich die Ce-Ordnung von antiferromagnetisch zu ferromagnetisch und man findet in der Nähe dieses Übergangs eine Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus in einigen Proben. Erhöht man den Phosphoranteil weiter, wird der Ce-Ferromagnetismus erst verstärkt und dann unterdrückt. CeFePO ist dann ein paramagnetisches Kondogitter mit starken ferromagnetischen Korrelationen. Durch die Untersuchungen in diesem System konnte man einerseits die oben erwähnten Theorien prüfen und andererseits die ESR, zum wahrscheinlich ersten Mal, in einem ferromagnetischen Supraleiter untersuchen.

Die physikalischen Eigenschaften der Cer-Metall-Oxypniktide resultieren aus den starken Korrelationen der lokalen Ce-Momente mit den Leitungselektronen. Um die ferromagnetischen Korrelationen auch in einem System mit rein lokalen Magnetismus zu untersuchen, wurde die ESR in den geschichteten Vanadiumphos-

phaten $\text{AA}'\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ gemessen. Diese sind Bandisolatoren, weshalb ihre magnetischen Eigenschaften allein von den V^{4+} -Ionen und ihren Wechselwirkungen bestimmt werden. Die in diesen Verbindungen existierende Bandlücke kommt sehr schön in der Farbe der Proben (grün & gelb-grün) zum Ausdruck. Aufgrund ihrer Kristallstruktur, die die Wechselwirkung der magnetischen Vanadiumatome auf bestimmte Ebenen beschränkt, können diese Systeme als quasi-2-dimensional betrachtet werden. Das besondere an diesen Verbindungen ist die Tatsache, dass zwischen den V^{4+} -Ionen unterschiedliche, aber ähnlich starke Austauschwechselwirkungen existieren. Entlang der Seiten des Quadrats wechselwirken die V^{4+} ferromagnetisch und entlang der Diagonale antiferromagnetisch. Die Konkurrenz der beiden Wechselwirkungen führt dazu, dass die Spins keinen gemeinsamen Grundzustand finden können (siehe Kapitel 1.3). Man sagt das System ist frustriert und die Verbindungen werden deshalb auch als frustrierte Quadratgitter bezeichnet. Es bietet sich also auch hier die Möglichkeit die ESR im Wechselspiel von ferromagnetischen und antiferromagnetischen Korrelationen zu betrachten. Die Untersuchungen dieser Systeme in **Kapitel 4** zeigen außerdem, dass es nahe des antiferromagnetischen Phasenübergangs zu einem Crossover der Symmetrie der Wechselwirkungen kommt und man wahrscheinlich einen Kosterlitz-Thouless-Übergang beobachtet.

Den Abschluss dieser Arbeit bilden die Experimente an der Laves-Phase $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$, welche in **Kapitel 5** erläutert werden. In dieser Verbindung hat der Magnetismus seinen Ursprung allein in den Wechselwirkungen der Leitungselektronen und es existieren keine lokalen Momente. Das Phasendiagramm dieses Systems zeigt, dass schon kleine Veränderungen in der Zusammensetzung einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindung haben. So existiert zwischen zwei unterschiedlichen ferromagnetischen Phasen ein Abschnitt mit einer magnetischen Ordnung vom Spindichtewellen-Typ, deren genaue Natur bisher nicht geklärt werden konnte. Die ESR in diesen Proben wird an den Leitungselektronen gemessen und zeigt ein ungewöhnliches Verhalten, was der bisher etablierten Theorie zur Leitungselektronenspinresonanz von Elliot [2] und Yafet [3] widerspricht. Um diesen Widerspruch aufzulösen, musste überprüft werden, ob eine neue verallgemeinerte Theorie [4, 5] der Leitungselektronenspinresonanz auf $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ anwendbar ist. Diese Überprüfung erforderte aber eine genaue Kenntnis der Bandstruktur, weshalb auch eigene Bandstrukturechnungen für $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ durchgeführt wurden.

In **Kapitel 6** werden die Ergebnisse sowie offen gebliebene Fragen zusammengestellt.

1 Theoretische Modelle

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit untersuchten Substanzen repräsentieren sehr unterschiedliche Klassen magnetischer Festkörper. So hat der Magnetismus der $\text{AA}'\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ Verbindungen seinen Ursprung in lokalisierten ungepaarten Valenzelektronen der V^{4+} -Atome und den indirekten Austauschwechselwirkungen zwischen ihnen. Im Gegensatz dazu besitzt $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ keine lokalisierten magnetischen Momente und der Magnetismus in diesem Metall rührt allein von den delokalisierten Leitungselektronen her. Die Cer-Verbindungen wiederum stehen zwischen den lokalen und itineranten Systemen, da aufgrund der speziellen Eigenschaften der $4f$ -Elemente die ungepaarten Elektronen sowohl lokal als auch itinerant sein können.

In diesem Kapitel werden die theoretischen Modelle erläutert, die zum Verständnis der physikalischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen von Bedeutung sind.

1.1 Auswirkungen des Kristallfeldes

Als Kristallfeld oder kristallelektrisches Feld bezeichnet man das elektrostatische Potenzial, das von den Valenzelektronen der Liganden einer Verbindung am Ort des magnetischen Atoms erzeugt wird. Es hat einen wichtigen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften einer Verbindung. Da das Kristallfeld selten eine Kugelsymmetrie besitzt, prägt es besonders die magnetische Anisotropie eines Systems. Eine theoretische Beschreibung erfolgt mit einem zusätzlichen Term im Hamiltonoperator, welcher die Symmetrie des Kristallgitters wiedergibt [6]:

$$\mathcal{H}_{KF} = \sum_{n,m} B_n^m \mathbf{O}_n^m \quad (1.1)$$

B_n^m und \mathbf{O}_n^m bezeichnen die sogenannten Kristallfeldkoeffizienten und -operatoren, welche auch als Stevenskoeffizienten und -operatoren benannt werden (nach dem Autor von Referenz [6]). Das Kristallfeld bewirkt eine Aufhebung der Grundzustandsentartung und führt damit zu einer Aufspaltung in verschiedene Kristallfeldniveaus. Der Abstand und die Lage der einzelnen Zustände wird durch die Stevenskoeffizienten bestimmt. Aufgrund der großen Komplexität ist eine genaue theoretische Berechnung der Koeffizienten für eine reale Verbindung nicht

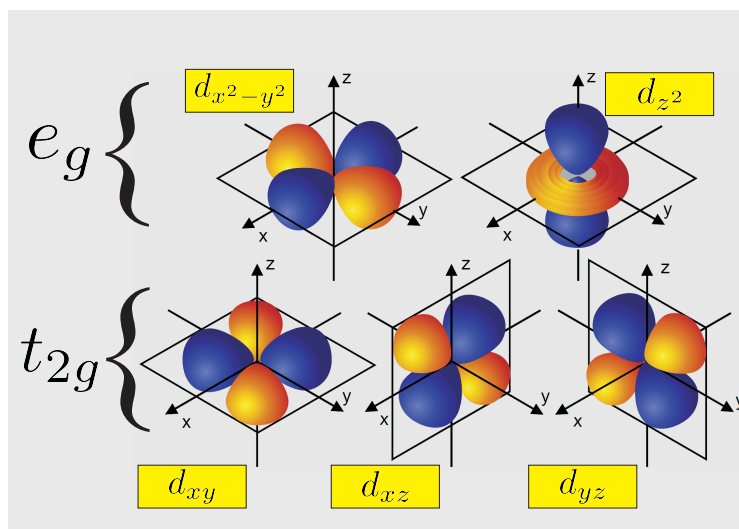


Abb. 1.1 – Darstellung der 3d-Orbitale, welche sich in 2 Klassen unterteilen lassen. Die t_{2g} -Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) zeigen zwischen die Achsen des Koordinatensystems, während die e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) entlang der Achsen zeigen.

möglich. Allerdings lassen sie sich durch Messung verschiedener Festkörpereigenschaften wie Suszeptibilität, Magnetisierung oder spezifische Wärme bestimmen. Vor allem die Neutronenstreuung bietet eine elegante Methode zur Bestimmung der Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Kristallfeldniveaus.

Für die 4f-Elemente ist der Einfluss des Kristallfeldes (≈ 10 meV) relativ gering im Vergleich zu den 3d-Elementen. Dies liegt zum einen in der geringen Ausdehnung der 4f-Orbitale, zum anderen wird das elektrische Feld der Liganden durch die äußeren 5d- und 6s-Schalen abgeschirmt.

In Oxiden und intermetallischen Verbindungen mit 3d-Elementen als magnetische Ionen ist dagegen das Kristallfeld neben der Coulombabstoßung die größte charakteristische Energieskala ($\approx 1 - 2$ eV) und bestimmt damit die wesentlichen physikalischen Eigenschaften. Die geeignete Basis für eine Analyse/Berechnung der Eigenschaften dieser Systeme sind damit die Eigenzustände des Kristallfeldoperators. Die in Abb. 1.1 gezeigten 3d-Orbitale werden in zwei Klassen unterteilt: einmal die t_{2g} -Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) bei denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Koordinatenachsen (x,y,z) liegt, und zum anderen die e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) welche entlang der Koordinatenachsen zeigen. Die Entartung des 3d-Zustandes wird durch das Kristallfeld aufgehoben und es entstehen je nach Symmetrie der Anordnung der Liganden unterschiedliche Zustandsniveaus und Aufspaltungen. In der Regel haben die 3d-Orbitale mit dem geringsten Überlapp zu den Ligandenorbitalen die niedrigste Energie. So findet man als Grundzustand eines Übergangsmetalls in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung das 3-fach entartete t_{2g} -Niveau mit dem 2-fach entarteten e_g -Niveau als

angeregten Zustand. Die Aufspaltung Δ_{KF} zwischen den beiden Zuständen kann sehr groß sein ($\Delta_{\text{KF}} \approx 1 - 2 \text{ eV}$) und dominiert die elektronischen Eigenschaften. Durch eine Störung der oktaedrischen Umgebung (Verzerrung des Oktaeders oder Verschiebung des Übergangsmetalls) kann auch die Entartung der t_{2g} - und e_g -Niveaus aufgehoben werden.

1.2 Phasenübergänge, Landau-Ginzburg Theorie und Quantenphasenübergänge

Als Phase bezeichnet man ein thermodynamisches System in dem alle physikalischen Eigenschaften, wie z.B. Dichte und Magnetisierung eines Materials mehr oder weniger gleichförmig sind. Durch Änderung eines oder mehrerer Parameter (z.B. Temperatur oder Druck) kann man einen Phasenübergang induzieren (z.B. Schmelzen von Eis).

Paul Ehrenfest klassifizierte die Phasenübergänge basierend auf dem Verhalten der thermodynamischen freien Enthalpie als Funktion anderer thermodynamischer Variablen. In diesem Schema werden die Phasenübergänge danach eingeteilt, welche partielle Ableitung der freien Enthalpie nach den natürlichen Variablen eine Unstetigkeit am Übergang besitzt. Ist eine der ersten partiellen Ableitungen unstetig, so spricht man von einem Phasenübergang erster Art. Beispiele hierfür sind viele Übergänge von fest zu flüssig oder gasförmig (Eis→Wasser→Wasserdampf), weil sie einen Sprung in der Dichte aufweisen. Phasenübergänge zweiter Art besitzen stetige partielle Ableitungen erster Ordnung und Diskontinuitäten in den zweiten partiellen Ableitungen der freien Enthalpie. Der Übergang von einem Paramagneten zu einem Ferromagneten ist ein Phasenübergang zweiter Art. Hier steigt die erste Ableitung der freien Enthalpie nach dem magnetischen Feld, die Magnetisierung, stetig unterhalb der Curie-Temperatur T_C an. Die zweite Ableitung der freien Enthalpie nach dem magnetischen Feld, die magnetische Suszeptibilität, zeigt dagegen eine Diskontinuität bei T_C . Sie divergiert mit einem Potenzgesetz.

In der modernen Klassifizierung nach Fischer werden Phasenübergänge der ersten Art als diskontinuierliche Phasenübergänge bezeichnet. Bei Übergängen dieser Art tritt latente Wärme auf (z.B. Verdampfungswärme) und am Phasenübergang kann ein Gemisch aus beiden Phasen existieren. Als kontinuierlich bezeichnet man die Phasenübergänge der zweiten Art. Sie zeichnen sich durch eine nach Potenzgesetzen divergierende Suszeptibilität und Korrelationslänge aus. Die eingeführten Klassifikationen spiegeln auch das Verhalten des Ordnungsparameters wieder. Beim kontinuierlichen Phasenübergang verschwindet dieser allmählich bei der kritischen Temperatur, während er bei einem diskontinuierlichen Phasenübergang plötzlich auf Null springt.

Die beiden genannten Klassen schließen eine Vielzahl der in der Natur vorkommenden Phasenübergänge ein. Doch gibt es auch Beispiele in denen eine Klassifizierung nach den genannten Kriterien nicht möglich ist: z.B. der Übergang zwischen Flüssigkeit und Glas oder der Kosterlitz-Thouless Übergang. Letzterer weist eine exponentiell divergierende Korrelationslänge auf.

Ein großer Fortschritt im Verständnis der kontinuierlichen Phasenübergänge konnte durch die von Landau [7] eingeführte und von Ginsburg um die formale Einbeziehung von Fluktuationen erweiterte phänomenologische Theorie erreicht werden. Wie bereits erwähnt, verschwindet der Ordnungsparameter in der ungeordneten Phase im thermodynamischen Mittelwert. Man beobachtet aber deutliche Abweichungen vom Mittelwert, die Fluktuationen. Nähert man sich dem Phasenübergang, beginnt die typische Längenskala der Fluktuationen, die Korrelationslänge ξ , zu divergieren:

$$\xi \propto \Theta^{-\nu}, \quad (1.2)$$

wobei ν den kritischen Exponenten der Korrelationslänge und die reduzierte Temperatur $\Theta = |T - T_{\text{krit}}|/T_{\text{krit}}$ den Abstand vom Phasenübergang definiert. Neben der charakteristischen Länge besitzen die Fluktuationen auch eine typische Zeitskala τ_c , die ebenfalls am Phasenübergang divergiert:

$$\tau_c \propto \xi^z \propto \Theta^{-\nu z}. \quad (1.3)$$

z wird als dynamischer kritischer Exponent bezeichnet. Die Divergenz beschreibt also eine Verlangsamung aller Relaxationsprozesse, was in der Literatur oft als „critical slowing down“ bezeichnet wird. Da die Fluktuationen auch die experimentellen Messgrößen beeinflussen, findet man für deren Temperaturabhängigkeiten nahe T_{krit} ähnliche Potenzgesetze wie für ξ und τ_c . Bei T_{krit} findet man Fluktuationen auf allen Längen- und Zeitskalen. Man sagt das System ist skaleninvariant, weswegen die mikroskopischen Aspekte vernachlässigt werden können. Die kritischen Exponenten werden deswegen von der Dimensionalität des Systems sowie den vorhandenen Wechselwirkungen, deren Symmetrie und Reichweite bestimmt. Dies resultiert in identischen kritischen Exponenten für ganze Klassen von Phasenübergängen.

Die eingeführten Klassifizierungen und die Landau-Ginsburg Theorie behandeln Phasenübergänge, die bei endlichen Temperaturen stattfinden. Die am Phasenübergang beobachteten Fluktuationen haben ihren Ursprung in thermischen Fluktuationen. Mit Hilfe eines externen Parameters v (z.B. Druck, Dotierung oder Magnetfeld) kann man einen kontinuierlichen Phasenübergang unterdrücken und die kritische Temperatur auf Null reduzieren. In Abb. 1.2 ist das Phasendiagramm für einen solchen Fall dargestellt. Der kontinuierliche Phasenübergang mit T_{krit} wird durch die Variation von v unterdrückt und erreicht bei v_{krit} $T = 0$ K. Der entstandene kritische Endpunkt wird als quantenkritischer Punkt (QKP)

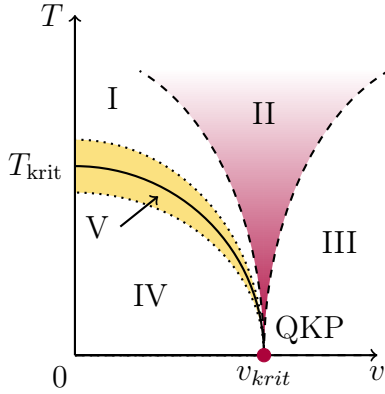


Abb. 1.2 – Schematisches Phasendiagramm in der Nähe eines quantenkritischen Punktes (QKP). Aufgetragen ist die Temperatur T über dem externen Parameter v . Im Sektor I ist das System thermisch ungeordnet, Sektor II wird als quantenkritisch bezeichnet und in Sektor III ist das System quantenmechanisch ungeordnet. Die durchgezogene Linie zeigt die Abhängigkeit von T_{krit} . Der Bereich um T_{krit} (V) ist von den klassisch-kritischen Fluktuationen beeinflusst. In Sektor IV ist das System geordnet [8].

bezeichnet. Die thermischen Fluktuationen sind bei $T = 0$ K nicht mehr vorhanden und die Eigenschaften des Systems werden allein durch quantenmechanische Fluktuationen bestimmt. Die Auswirkung der Quantenfluktuationen beschränken sich aber nicht auf $T = 0$ K, sondern beeinflussen das System auch bei höheren Temperaturen (Bereich II in Abb. 1.2), wo ein interessantes Zusammenspiel mit den thermischen Fluktuationen entsteht. Dies führt zu ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften in dieser sogenannten quantenkritischen Region (Bereich II in Abb. 1.2) und man findet dort z.B. unkonventionelle Potenzgesetze oder Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten.

1.3 Physik Niederdimensionaler Spin-Systeme

Als niederdimensional bezeichnet man ein System/Modell, wenn die Wechselwirkung der magnetischen Momente nur entlang einer Richtung (eindimensional - 1D) oder nur innerhalb einer Ebene (zweidimensional - 2D) wirkt. In theoretischen Modellen erreicht man dies durch eine geeignete Definition der Randbedingungen und des Systems. In realen Verbindungen wird dies durch ein „passendes“ Kristallgitter erreicht. Allerdings existieren hier immer unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den Ketten bzw. Ebenen, weshalb man diese Stoffe auch als quasi-eindimensional bzw. quasi-zweidimensional bezeichnet.

Man klassifiziert die magnetischen Modellsysteme zum einen nach der Dimensionalität ihres Gitters D , in Ketten ($D = 1$), Schichten ($D = 2$) oder in alle Raumrichtungen ausgedehnte Strukturen ($D = 3$), und zum anderen nach Zahl der wechselwirkenden Spinkomponenten d . Die Wechselwirkung zweier benachbarter Spins \vec{S}_i und \vec{S}_j lässt sich am allgemeinsten mit dem folgenden Hamiltonoperator beschreiben:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} \left(\vec{S}_i \cdot \mathbf{J}_{ij} \cdot \vec{S}_j \right) \quad (1.4)$$

Nach Hauptachsentransformation des Tensors \mathbf{J}_{ij} vereinfacht sich dieser zu:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} \left(J_{xx} S_i^x S_j^x + J_{yy} S_i^y S_j^y + J_{zz} S_i^z S_j^z \right) \quad (1.5)$$

mit den drei Austauschkonstanten J_{xx} , J_{yy} und J_{zz} . In diesem Hamiltonoperator sind die drei wichtigen Spezialfälle des Heisenberg-Modells ($J_{xx} = J_{yy} = J_{zz} \neq 0 \rightarrow d = 3$), des XY-Modells ($J_{xx} = J_{yy} \neq 0, J_{zz} = 0 \rightarrow d = 2$) und des Ising-Modells ($J_{xx} = J_{yy} = 0, J_{zz} \neq 0 \rightarrow d = 1$) enthalten. d wird also von der Anisotropie des Austausches bestimmt.

Da d und D vollkommen unabhängig voneinander wählbar sind, kann man die Modellsysteme für $d \leq 3$ und $D \leq 3$ in 9 Universalitätsklassen einteilen. Die Dimensionalität hat eine direkte Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaften. In diesem Zusammenhang lautet eine zentrale Frage ob und wie diese Systeme langreichweitige magnetische Ordnung zeigen. Während alle eindimensionalen Modelle ($D = 1$) keine magnetische Ordnung bei Temperaturen $T > 0$ zeigen, ordnen die dreidimensionalen ($D = 3$) für jedes d (siehe Tabelle 1.1). Die $D = 2$ Systeme erweisen sich als besonders interessant, da sie quasi einen Übergang zwischen den ordnenden und den nicht ordnenden Systemen darstellen. Wie Onsager [9] zeigte, besitzt das 2- D -Ising Modell einen Phasenübergang bei endlichen Temperaturen. Im Gegensatz dazu findet man im 2- D -Heisenberg keine geordnete Phase für $T > 0$ (Mermin-Wagner Theorem [10]).

Tabelle 1.1 – Existenz (\times) und Nichtexistenz (\circ) eines Phasenübergangs zu langreichweitiger magnetischer Ordnung für $T > 0$ in niederdimensionalen Modellen (aus [11])

Modell		$D = 1$	$D = 2$	$D = 3$
Ising	($d = 1$)	\circ	\times	\times
XY	($d = 2$)	\circ	\otimes	\times
Heisenberg	($d = 3$)	\circ	\circ	\times

Das XY-Modell wiederum besitzt keine konventionelle Ordnung. Allerdings gab es aus theoretischen Betrachtungen Hinweise auf einen Phasenübergang bei endlichen Temperaturen. Später untersuchten Berezinskii [12, 13] sowie Kosterlitz und Thouless [14, 15] unabhängig voneinander die Beschaffenheit dieser Tieftemperaturphase und konnten ihre Eigenschaften durch einen Zustand topologischer Ordnung erklären. Unterhalb der Übergangstemperatur T_{KT} existieren Paare von

Vortex und Antivortex Anordnungen von Spins. Den eigentlichen Phasenübergang markiert ein Auflösen der Vortex-Antivortex Paare, welche dann oberhalb von T_{KT} ein freies Gas von Vortizes und Antivortizes bilden. In Kapitel 1.3.1 wird hierauf genauer eingegangen.

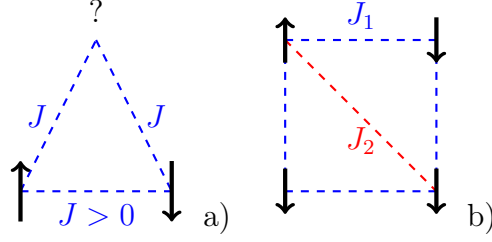
Auf manchen Gittern können die Spins nicht alle Wechselwirkungen vollkommen befriedigen um den Grundzustand einzunehmen. Oft führt das zu keinem einzelnen Grundzustand sondern zu einer Vielzahl ähnlicher Niedrigenergiezustände, bei welchen die „Nichtminimierung“ der Energie so gut wie möglich auf alle verteilt wird. Man sagt, diese Systeme zeigen „Frustration“. Der Grundzustand eines frustrierten System ist also hochgradig entartet. Ein Beispiel dafür ist das antiferromagnetische Dreiecksgitter (Abb. 1.3 a). Hier ist es nicht möglich den Spin an der Spitze des Dreiecks so zu orientieren, dass er die Bedingungen der antiferromagnetischen Wechselwirkung zu den beiden nächsten Nachbarspins erfüllen kann. Ein weiteres Beispiel findet man in einem Quadratgitter, bei welchen neben der Wechselwirkung zum nächsten Nachbar (NN) J_1 auch eine zum übernächsten Nachbar (ÜNN) J_2 existiert (s.Abb. 1.3b).

In frustrierten Systemen findet man eine Vielzahl neuer und interessanter physikalischer Effekte und Grundzustände. Die folgende Aufzählung gibt einige Beispiele dafür an:

Spinflüssigkeit Als Spinflüssigkeit bezeichnet man einen Zustand in dem es keine ausgezeichnete Richtung für die Spins auf einem bestimmten Gitterplatz gibt. Stattdessen fluktuieren die Richtungen der Spins und bilden einen flüssigkeitsartigen Zustand. Die Idee für dieses Konzept stammt ursprünglich von P.W. Anderson [16]. Er definierte eine nicht-magnetische Phase als Linearkombination von Wellenfunktionen, welche aus Singletpaaren zusammengesetzt sind. Das System der Paarbindungen fluktuiert zwischen den verschiedenen möglichen Konfigurationen, weswegen dieser Zustand auch als „resonating valence bond“ (RVB) bezeichnet wird. Bisher gibt es keine experimentelle Realisierung dieses Konzepts. Der erfolgversprechendste Kandidat ist $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OD})_6\text{Cl}_2$ [17] und es wird intensiv diskutiert, ob es in den Kuprat-Hochtemperatursupraleitern eine RVB-Phase bei niedriger Dotierung gibt.

Order by disorder Wie oben bereits erwähnt, ist der Grundzustand eines frustrierten Systems stark entartet und es sollte deshalb keine magnetische Ordnung für $T > 0$ auftreten. Villain et.al [18] konnten aber zeigen, dass thermische Fluktuationen die Entartung aufheben und einen geordneten Zustand energetisch bevorzugen können. Eine experimentelle Realisierung dieses Konzepts findet man z.B. in den in dieser Arbeit untersuchten Vanadiumverbindungen (siehe Kapitel 1.3.2).

Abb. 1.3 – Zwei Situationen die zu Frustration führen. Ein antiferromagnetisches Dreiecksgitter a) und ein Quadratgitter mit NN- und ÜNN-Wechselwirkung b)



Spin Glas Das Spin Glas erhielt seinen Namen, weil seine magnetische Ordnung Ähnlichkeiten mit der Ordnung oder besser der Unordnung eines chemischen Glases zeigt. Beim Übergang in die Glasphase „frieren“ die Spins in zufällig verteilte aber feste Positionen und Richtungen ein. Dadurch existieren eine Vielzahl von metastabilen Zuständen und Strukturen auf einer Fülle von Längen- und Zeitskalen. Diese Eigenschaft macht eine experimentelle und theoretische Untersuchung dieser Systeme schwierig [19]. Spin-Gläser findet man z.B. in Edelmetallen mit einer geringen Dotierung magnetischer Atome [19].

1.3.1 Das zweidimensionale XY-Modell

Das zweidimensionale XY-Modell beschreibt Spins, die in der xy -Gitterebene frei rotieren können und miteinander wechselwirken ($n = d = 2$). Nach Kosterlitz [14] lautet der Hamiltonoperator eines solchen Systems:

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j = JS^2 \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\Phi_i - \Phi_j). \quad (1.6)$$

Die Summe läuft über alle nächsten Nachbarn und Φ_i bezeichnet den Winkel zwischen dem Spin i und einer festen, beliebigen Richtung in der Ebene. Entwickelt man nach kleinen Winkeln Φ und geht von diskreten Spins zu einem Spinorientierungsfeld $\tilde{\Phi}(\vec{r})$ über, so erhält man [20]:

$$\mathcal{H} - E_0 \approx \frac{1}{2} |J| S^2 \sum_{\langle ij \rangle} (\Phi_i - \Phi_j)^2 = \frac{1}{2} |J| S^2 \int d^2r \left(\nabla \tilde{\Phi}(\vec{r}) \right)^2. \quad (1.7)$$

Um die Lösung mit der niedrigsten Energie zu bestimmen, führt man auf einer geschlossenen Kurve einen kompletten Umlauf aus und integriert über die Änderungen des Winkels, welche ein vielfaches von 2π ergeben müssen ($\oint \vec{\nabla} \tilde{\Phi}(\vec{r}) d\vec{r} = 2\pi q$). Des Weiteren lassen sich die spinwellenartigen Anteile von $\tilde{\Phi}(\vec{r})$ abtrennen und man erhält für die Lösung in kartesischen bzw. Polarkoordinaten [20]:

$$\Phi(\vec{r}) = q \arctan \frac{y - y_0}{x - x_0} + \alpha = q\varphi + \alpha. \quad (1.8)$$

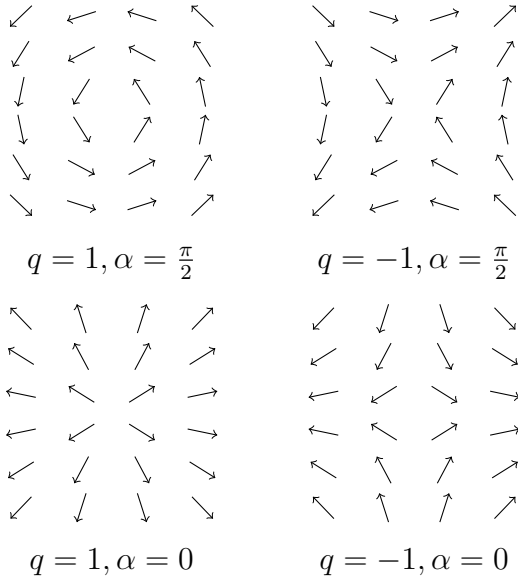


Abb. 1.4 – Vortizes ($q = 1$) und Antivortizes ($q = -1$) mit verschiedenen Werten des Winkels α auf einem Quadratgitter.

Die sogenannte Vortizität q ist eine ganze Zahl, für $q > 0$ spricht man von einem Vortex und für $q < 0$ von einem Antivortex. Alle Spins des Vortex/Antivortex erfahren eine Drehung um den gleichen Winkel α . In Abb. 1.4 sind die Spinkonfigurationen, wie sie sich aus Gl. 1.8 für zwei verschiedene q und α ergeben für ein Quadratgitter veranschaulicht.

Setzt man die Lösung (Gl. 1.8) in Gl. 1.7 ein, so erhält man die Energie einer solchen Vortexkonfiguration:

$$E \approx \frac{1}{2} |J| S^2 \int d^2 r (\nabla \Phi(\vec{r}))^2 = \frac{1}{2} |J| S^2 \int d^2 r \left(\frac{q}{r} \vec{e}_\varphi \right)^2 = \pi |J| S^2 q^2 \ln \left(\frac{R}{a} \right). \quad (1.9)$$

Hier bezeichnet a die Gitterkonstante und R die Ausdehnung des Gitters in einer Raumrichtung. Die Energie eines Vortex divergiert also logarithmisch mit der Systemgröße. Da die Vortizität quadratisch in die Energie eingeht, besitzen Anregungen mit $|q| > 1$ eine zu große Energie um thermisch angeregt zu werden. Man kann sie also vernachlässigen.

Oberhalb einer kritischen Temperatur T_{KT} bewegen sich die Vortizes und Antivortizes (analog zu einem 2D-Coulombgas¹) frei im System. Beim Unterschreiten von T_{KT} bilden sich Vortex-Antivortex-Paare mit einer Gesamtvortizität die stets Null beträgt. Um T_{KT} zu bestimmen, schlugen Kosterlitz und Thouless vor, den Phasenübergang durch den Nullpunkt der freien Energie eines Vortex zu bestimmen [15]. In 1.9 bezeichnet (R/a) die Anzahl der Gitterpunkte entlang einer Raumrichtung. Damit ist $(R/a)^2$ die Gesamtzahl der Gitterpunkte und somit

¹Die Vortizität entspricht dabei der elektrischen Ladung [20].

auch die der möglichen Positionen eines Vortex. Die Entropie ergibt sich damit zu:

$$s = k_B \ln \left(\frac{R}{a} \right)^2 = 2k_B \ln \left(\frac{R}{a} \right), \quad (1.10)$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante bezeichnet. Hieraus lässt sich der Vortexanteil an der freien Energie bestimmen ($q = \pm 1$):

$$F = E - Ts = (\pi |J| S^2 - 2k_B T) \ln \left(\frac{R}{a} \right). \quad (1.11)$$

Die kritische Temperatur ergibt sich dann zu [21]:

$$k_B T_{KT} \approx \frac{\pi}{2} |J| S^2. \quad (1.12)$$

Der halbe mittlere Abstand freier Vortizes definiert die experimentell zugängliche Korrelationslänge ξ_{KT} . Oberhalb des Phasenübergangs zeigt diese Größe folgendes Temperaturverhalten [15]:

$$\xi_{KT}(T) = \xi_0 \exp \left(\frac{b}{\left(\frac{T}{T_{KT}} - 1 \right)^\nu} \right). \quad (1.13)$$

Kosterlitz errechnete für den Exponenten $\nu = 0.5$ und für $b \approx \pi/2$. Während der Exponent in verschiedenen Monte-Carlo-Simulationen (z.B.[22]) bestätigt wurde, variieren die experimentellen Ergebnisse für die Konstante b zwischen $b \approx 0.9$ [23] und $b \approx 4.1$ [24]. Wie man aus Gl. 1.13 sieht, divergiert die Korrelationslänge bei Annäherung an T_{KT} exponentiell, was ein bemerkenswerter Gegensatz zu den an Phasenübergängen sonst beobachteten Potenzgesetzen der Form $\xi(T) \propto (T/T_{krit} - 1)^{\tilde{\nu}}$ ist.

Natürlich beeinflusst ein äußeres Magnetfeld die Bewegung sowie die Paarbildung der Vortizes. Die Auswirkungen hängen von der Art der Wechselwirkung und der Ausrichtung des Magnetfeldes zur Ebene des Systems ab. Ein Feld parallel zur magnetischen Ebene zerstört die XY-Symmetrie des Systems. Deshalb sind bei einem Ferromagneten unterhalb T_{KT} Vortex-Antivortex-Paare energetisch begünstigt, deren Spins entlang oder entgegen des äußeren Feldes gerichtet sind. Das externe Feld erhöht damit die Bindungsenergie der Paare was gleichbedeutend mit einem erhöhten T_{KT} ist. Oberhalb des Phasenübergangs erzwingt das magnetische Feld eine Bewegung der freien Vortizes entlang der Feldlinien. Es bilden sich Domänen mit gleich orientierten Spins und die Vortizes werden an den Rand des Systems gedrängt [25]. Anders als beim Ferromagneten ist der Einfluss von kleinen externen Feldern parallel zur magnetischen Ebene in einem Antiferromagneten nur gering. Es wird lediglich die Form der Vortizes leicht verändert sowie die Vortexgeschwindigkeit verringert [26].

Wie bereits in Kapitel 1.3 erwähnt, existieren in realen Verbindungen auch Austauschwechselwirkungen J' zwischen den magnetischen Ebenen, welche oft die Ursache für das Auftreten magnetischer Ordnung in realen niederdimensionalen Systemen ist. Dieser Phasenübergang bei der kritischen Temperatur T_{krit} überdeckt den Kosterlitz-Thouless-Übergang und das Verhältnis zwischen T_{krit} und T_{KT} lässt sich wie folgt berechnen [27, 28]:

$$\frac{T_{\text{KT}}}{T_{\text{krit}}} \approx \frac{1}{1 + \left(\frac{2b}{\ln\left(\frac{zJ}{z'J'}\right)} \right)^2} \quad (1.14)$$

Da in 2D-Systemen $J' \ll J$, ist T_{KT} immer kleiner als T_{krit} . Mit $b = \pi/2$ und $zJ/z'J' = 1000$ ergibt sich mit Gl. 1.14 : $T_{\text{KT}} \approx 0.83 T_{\text{krit}}$.

1.3.2 Das J_1 - J_2 -Modell auf dem Quadratgitter

Das J_1 - J_2 -Modell basiert auf dem 2D-Heisenbergmodell, dem eine zweite Wechselwirkung J_2 zu den übernächsten Nachbarn hinzugefügt wird (siehe Gl. 1.15 und Abb. 1.3b).

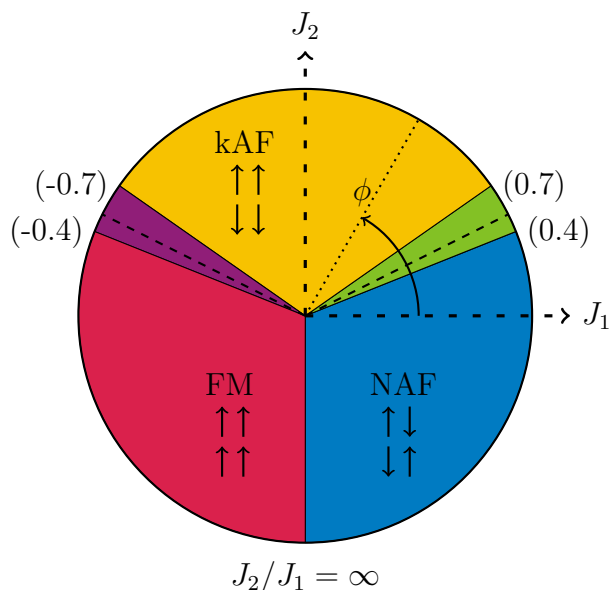
$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + J_2 \sum_{\langle ik \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_k. \quad (1.15)$$

Die Summen $\langle ij \rangle$ und $\langle ik \rangle$ laufen über die nächsten und übernächsten Nachbarn. Die zusätzliche Wechselwirkung führt zu Frustration, denn nur wenn sowohl J_1 als auch J_2 ferromagnetisch sind, können alle Spins die Wechselwirkungen „befriedigen“. Trotz der Einfachheit seines Hamiltonoperators, mit nur einem veränderlichen Parameter (das Verhältnis J_2/J_1), findet man im Phasendiagramm des Modells (siehe Abb. 1.5) eine große Auswahl an verschiedenen und interessanten physikalischen Effekten [29, 30].

Der Grundzustand für $J_2/J_1 \ll 1$ ist ein einfacher Néel Antiferromagnet (NAF) mit reduzierter Untergittermagnetisierung (blauer Bereich in Abb. 1.5). Für $J_2/J_1 \gg 1$ findet man ein interessantes Beispiel für den sogenannten „order by disorder“-Effekt (siehe Kapitel 1.3), der hier in einer kollinearen antiferromagnetischen Ordnung (kAF) resultiert (gelber Bereich in Abb. 1.5). Die dritte Hauptphase findet man für $J_2 \lesssim 0$ und $J_1 \leq 0$. Sie ist ferromagnetisch geordnet (siehe roter Bereich in Abb. 1.5). An den Phasengrenzen der kAF-Phase ($J_2/J_1 \approx 0.5$ sowie $J_2/J_1 \approx -0.5$), findet man zwei unterschiedliche Spinflüssigkeiten als Grundzustände (grüner und violetter Bereich in Abb. 1.5). Besonders die Phase um $J_2/J_1 \approx 0.5$ wurde oft untersucht, da man in dieser Spinflüssigkeit eine mögliche Realisierung von Andersons RVB-Konzept [16] vermutet.

Trotz des großen theoretischen Interesses existieren nur einige wenige Stoffe, mit denen man das J_1 - J_2 -Modell untersuchen kann. Diese Systeme sind $\text{LiVO}(\text{Si,Ge})\text{O}_4$, VOMo_4 , PbVO_3 sowie die in dieser Arbeit untersuchten Vanadiumphosphate $\text{AA}'\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ (siehe Kapitel 4) [31].

Abb. 1.5 – Phasendiagramm des Spin-1/2 J_1 - J_2 Heisenbergmodells auf dem Quadratgitter bei $T = 0$ [31].



1.4 4f-Magnetismus, Kondoeffekt und Kondogitter

Beim Magnetismus intermetallischer Verbindungen mit Seltenerd-Elementen spielt die Wechselwirkung der 4f-Elektronen mit den Leitungselektronen eine entscheidende Rolle. Dabei ist die Kondo-Wechselwirkung [32] von großer Bedeutung und, falls die 4f-Elektronen genügend dicht auf dem Kristallgitter vorhanden sind („Kondogitter“), wird auch die nach Ruderman, Kittel [33], Kasuya [34] und Yosida [35] benannte RKKY (RKKY)-Wechselwirkung wichtig. Letztere hat ihren Ursprung in der Polarisierung der Leitungselektronen durch die lokalen magnetischen Momente. Die besonderen Eigenschaften der 4f-Elemente und das Zusammenspiel der RKKY- und Kondo-Wechselwirkung führen zu einer Vielzahl von interessanten physikalischen Effekten.

Um diese Effekte verstehen zu können, wird in diesem Abschnitt eine kurze Einführung in die theoretischen Modelle gegeben, die für das Verständnis der intermetallischen Verbindungen wichtig sind.

1.4.1 Vom freien Elektronengas zur Landau-Fermi-Flüssigkeit

Mit dem vom Drude vorgeschlagenen Modell des freien Elektronengases konnte man bereits wichtige Transporteigenschaften der Metalle beschreiben (z.B. Ohmsches Gesetz). Dazu behandelt man die freien Elektronen in einem Metall als ideales Gas nicht wechselwirkender Partikel, die eine Elementarladung e^-

tragen und der Maxwell-Boltzmann-Statistik folgen. Das Drude-Modell scheitert aber bei der Voraussage der thermodynamischen Eigenschaften der Metalle. So ist die von der Gastheorie geforderte spezifische Wärme deutlich größer als die beobachtete. Durch das Ersetzen der Maxwell-Boltzmann-Verteilung durch die Fermi-Dirac-Verteilung, welche das Pauli-Prinzip berücksichtigt (höchstens ein Elektron pro quantenmechanischem Zustand), konnte Sommerfeld diesen Widerspruch aufheben. Die Zustände im Elektronengas werden bei kleinster Energie beginnend bis zur Fermienergie E_F mit Elektronen aufgefüllt. Jedem Zustand ist dabei ein Wellenvektor \vec{k} und eine bestimmte Energie zugeordnet, die Zustände oberhalb Fermienergie bleiben unbesetzt. Bei einer stetigen Abhängigkeit $\vec{k}(E)$ ergibt sich durch die Gesamtheit aller Fermi-Wellenvektoren $\vec{k}(E_F)$ eine scharfe Grenze im Impulsraum zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen. Die dadurch entstandene Fläche wird als Fermifläche bezeichnet, welche z.B. im isotropen Fall eine Kugel um $\vec{k} = 0$ darstellt. Für $k_B T \ll E_F$ werden vor allem Elektronen an der Fermienergie angeregt, was dazu führt, dass diese viele elektronische Eigenschaften des Metalls bestimmen. Kennzeichnend für das Fermi-Gas ist eine lineare Temperaturabhängigkeit der elektronischen spezifischen Wärme $c_{el} = \gamma_0 T$ und eine konstante magnetische Suszeptibilität $\chi = \chi_0$. Der sogenannte Sommerfeldkoeffizient γ_0 , sowie die magnetische Suszeptibilität χ_0 hängen dabei von der Zustandsdichte an der Fermienergie $N(E_F)$ ab:

$$\gamma_0 = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F), \quad (1.16)$$

$$\chi_0 = \mu_0 \mu_B^2 N(E_F). \quad (1.17)$$

μ_0 und μ_B bezeichnen hier die magnetische Feldkonstante sowie das Bohrsche Magneton. Ein weiterer Fortschritt wurde mit der Berücksichtigung der positiv geladenen Atomrümpfe, die ein periodisches Potenzial formen in dem sich die Elektronen bewegen, erzielt. Bloch behandelte dieses Potenzial als kleine Störung und beschreibt die Eigenzustände der Elektronen als sogenannte Bloch-Wellen. Daraus ergibt sich, dass Elektronen nur Energiebänder mit endlicher Bandbreite besetzen können, was zu einer Korrektur der Zustandsdichte bei der Fermienergie führt, die sich wiederum auch auf γ_0 und χ_0 auswirkt.

In den bisher dargestellten Betrachtungen wurden die freien Elektronen eines Metalls als wechselwirkungsfreie Teilchen behandelt. In realen Metallen existieren aber starke Elektron-Elektron Wechselwirkungen (Coulomb-Abstoßung). Die Probleme, die eine Behandlung der Elektronen als ein System miteinander wechselwirkender Teilchen bereitet, konnte Landau durch seine Landau-Fermi-Flüssigkeits (LFF)-Theorie umgehen. Die Beschreibung von metallischen Eigenschaften im Rahmen von Landaus Theorie ist sehr erfolgreich und erlangte deshalb eine große Bedeutung für die Festkörperphysik. Der wichtigste Punkt in Landaus Vorgehen war die Einführung des Quasiteilchen-Konzeptes [36]. Das Quasiteilchen ist der

adiabatische Übergang eines nicht wechselwirkenden Fermions/Elektrons (Gas) hin zu einer wechselwirkenden Umgebung (Flüssigkeit), wobei die Wechselwirkungen Schritt für Schritt „eingeschaltet“ werden. Bei diesem Prozess bleiben die Quantenzahlen des Spins, der Ladung und des Impulses der Anregung erhalten. Die dynamischen Eigenschaften, die Masse und das effektive magnetische Moment des Quasiteilchens werden aber zu neuen Werten „renormalisiert“. Der große Vorteil dieser Behandlung ist nun, dass man das Quasiteilchen wieder als ein wechselwirkungsfreies Teilchen behandeln kann [37]. Die renormierte Masse m^* ist dann proportional zur Zustandsdichte an der Fermienergie: $m^* \propto N(E_F)$.

Die Streuung der Quasiteilchen untereinander begrenzt ihre Lebensdauer τ . Für $T > 0$ und $k_B T \ll E_F$ nehmen hauptsächlich Zustände aus einem Bereich $k_B T$ um die Fermienergie an den Streuprozessen teil. Unter Beachtung der Energieerhaltung und des Pauli-Prinzips steht damit eine endliche Anzahl von Zuständen für die Streuung zur Verfügung. Diese Anzahl ist wiederum proportional zu $k_B T$, woraus sich eine quadratische Temperaturabhängigkeit $1/\tau \propto T^2$ ergibt. Der Beitrag der Quasiteilchenstreuung trägt additiv zum elektrischen Widerstand ρ bei. Es ergibt sich dann mit dem Restwiderstand ρ_R , der durch Streuung an Gitterdefekten entsteht, folgende Temperaturabhängigkeit:

$$\rho = \rho_R + AT^2. \quad (1.18)$$

Der Koeffizient A ist ein Maß für den effektiven Streuquerschnitt der Quasiteilchen untereinander und er ist proportional zum Quadrat der effektiven Masse $A \propto (m^*)^2$.

1.4.2 Kondo-Effekt, RKKY-Wechselwirkung und Schwere Fermionen Systeme

Bereits in den 1930er Jahren beobachtete man bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Metallen ein Minimum und einen logarithmischen Anstieg des elektrischen Widerstands bei tiefen Temperaturen [38]. Später konnte man dieses Verhalten auf magnetische Verunreinigungen zurückführen und begann mit systematischen Experimenten [39]. Kondo [32] konnte zeigen, dass die Ursache für dieses Verhalten eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den lokalen Spins \vec{S} der magnetischen Verunreinigungen und den Spins der Leitungselektronen \vec{s} ist. Es bildet sich ein Vielteilchen Singulett-Zustand aus, in dem die Leitungselektronen den Spin der Verunreinigung vollständig abschirmen. Gleichzeitig steigt dadurch der Streuquerschnitt der Verunreinigung, was zum beobachteten Ansteigen des Widerstands führt. Die Bildung des Singulett-Zustands ist mit einem Energiegewinn verbunden und die charakteristische Energie wird als Kondotemperatur T_K bezeichnet [40]:

$$k_B T_K \propto \frac{1}{N(E_F)} \exp \left(-\frac{1}{|J| N(E_F)} \right). \quad (1.19)$$

Dabei bezeichnet J die Austauschkonstante zwischen den lokalen magnetischen Momenten und den Leitungselektronen und ist proportional zum Quadrat der Hybridisierungsstärke zwischen diesen. Eine weitere Folge der Kondo-Wechselwirkung ist ein lorentzförmiger Peak in der Zustandsdichte bei der Fermienergie. Diese Erhöhung wird auch oft als Kondo- oder Abrikosov-Suhl-Resonanz bezeichnet und hat eine Breite von $k_B T_K$ [41, 42]. Die Störungsrechnung von Kondo kann für Temperaturen unterhalb T_K keine Aussagen mehr treffen, da die Kopplung zu stark geworden ist, um sie mit Hilfe der Störungstheorie zu behandeln. Nozières [43] konnte aber zeigen, dass sich bei tiefsten Temperaturen eine LFF mit stark renormalisierter Masse bildet.

Bei den sogenannten Kondogittern betrachtet man nun eine regelmäßige Anordnung der magnetischen Ionen mit Kondo-Wechselwirkung auf regulären Gitterplätzen. Da es sich aber um ein periodisches Potenzial handelt, lassen sich die Eigenzustände der Elektronen wieder als Bloch-Wellen (siehe Kapitel 1.4.1) beschreiben und bei tiefen Temperaturen bilden sich kohärente Zustände aus. Dies führt, im Gegensatz zum Einzelionen Kondo-Effekt, zu einer starken Abnahme des elektrischen Widerstands unterhalb der empirisch definierten Kohärenztemperatur T_{coh} . Auch im Kondogitter schirmen die Leitungselektronen die lokalen Momente ab und der Grundzustand ist eine Fermi Flüssigkeit mit stark erhöhter renormalisierter Masse.

Die Abstände zwischen den magnetischen $4f$ -Atomen sind in einem Kondogitter zu klein, als dass man die Wechselwirkungen zwischen den Atomen vernachlässigen kann. Die bereits erwähnte RKKY-Wechselwirkung tritt nun zusätzlich zur Kondo-Wechselwirkung auf. Ihre Ursache ist die Polarisierung der Leitungselektronen durch die lokalen $4f$ -Momente, welche wiederum die benachbarten $4f$ -Momente polarisiert. Die Stärke und der Betrag der Austauschkonstante sind vom Abstand der Momente und dem Betrag des Fermivektors k_F abhängig [44]:

$$J_{\text{RKKY}} = -J^2 N(E_F) \frac{\cos(2k_F \cdot r_{ij})}{(k_F \cdot r_{ij})^3}. \quad (1.20)$$

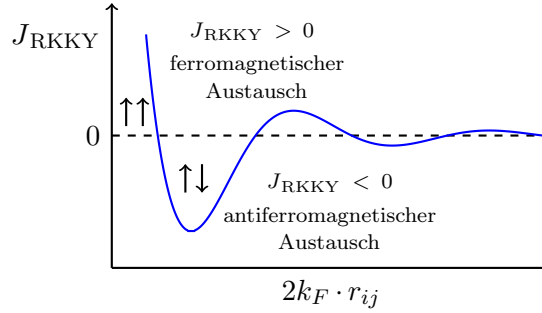
In Abb. 1.6 ist diese Abhängigkeit der Austauschkonstante J_{RKKY} von $2k_F \cdot r_{ij}$ dargestellt. Es ergibt sich ein magnetisch geordneter Grundzustand mit entweder einer ferromagnetischen oder einer antiferromagnetischen Kopplung der $4f$ -Momente. Die überwiegende Zahl der bisher untersuchten Kondogitter ordnet antiferromagnetisch. Als charakteristische Energie findet man für die RKKY-Wechselwirkung:

$$k_B T_{\text{RKKY}} \propto J^2 N(E_F). \quad (1.21)$$

Wie man in Gl. 1.19 und 1.21 sieht, folgt die Stärke der beiden Wechselwirkungen unterschiedlichen Abhängigkeiten von der Austauschkonstanten J zwischen den $4f$ - und den Leitungselektronen, und damit auch von der Hybridisierungsstärke.

Doniach stellte beide Größen in einem gemeinsamen Phasendiagramm gegenüber, das eine qualitative Übereinstimmung mit einer Vielzahl von Kondogittern

Abb. 1.6 – Die Abhängigkeit der RKKY-Austauschkonstante J_{RKKY} von $2k_F \cdot r_{ij}$ (siehe Gl. 1.20). Es resultiert entweder eine ferromagnetische oder antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den lokalen $4f$ -Momenten.



zeigt [45]. Abb. 1.7 zeigt die heute übliche Darstellung des Doniach-Diagramms. Das quadratische Verhalten von T_{RKKY} dominiert für kleine J , was in einem magnetisch geordneten Grundzustand unterhalb von T_{krit} resultiert. Mit steigendem J durchläuft T_{krit} zunächst ein Maximum, um dann durch die erstarkende Kondo-Wechselwirkung bei J_{krit} unterdrückt zu werden. In einigen Systemen wird an dieser Stelle im Phasendiagramm ein Quantenkritischer Punkt vermutet. Bei $J > J_{\text{krit}}$ dominiert die Kondo-Wechselwirkung und der Grundzustand ist eine paramagnetische Landau Fermi-Flüssigkeit. In vielen Kondogittern findet man aufgrund der Kondoresonanz eine sehr große renormierte Masse und ab $m^* \gtrsim 100m_e$ werden diese Systeme auch als Schwere Fermionen Systeme bezeichnet.

Die Regionen um J_{krit} sind physikalisch besonders interessant, da es dort möglich ist, ein System von einer magnetisch geordneten Phase in eine LFF zu überführen und dabei die Physik von Quantenphasenübergängen und quantenkritischen Punkten zu untersuchen.

Das Doniach-Phasendiagramm wird vor allem in intermetallischen Verbindungen beobachtet, die Elemente der Lanthanoidengruppe als magnetische Atome besitzen. Der Grund dafür sind die besonderen Eigenschaften der $4f$ -Elektronen. Diese beruhen auf dem relativ kleinen Radius ($r_{4f} \approx 0.5 \text{ \AA}$) der $4f$ -Wellenfunktion, der deutlich geringer ist als derjenige der bereits gefüllten $5d$ und $6s$ Schalen ($r_{sd} \approx 1.9 \text{ \AA}$). Deshalb nehmen die $4f$ -Elektronen nicht an den chemischen Bindungen teil und wechselwirken in intermetallischen Verbindung nur indirekt miteinander, da für einen direkten Austausch auch ein starker Überlapp der Orbitale nötig ist. Ein weiterer Grund für die Beobachtung des Doniach-Diagramms ist der geringe energetische Abstand der verschiedenen Valenzzustände. Dadurch ist es relativ einfach möglich mittels Kontraktion der Einheitszelle durch hydrostatischen Druck oder isoelektronische Dotierung einen Übergang von einem magnetischen zu einem unmagnetischen Valenzzustand zu induzieren.

1.4.3 Cer: $4f$ -Magnetismus

Im Vergleich zu $3d$ -Elementen hat das Kristallfeld (siehe Kapitel 1.1) einen geringen Effekt ($\approx 10 \text{ meV}$) auf die durch eine viel stärkere Spin-Bahn-Kopplung

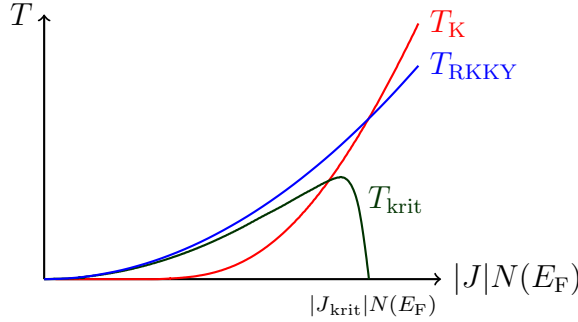


Abb. 1.7 – Schematisches Phasendiagramm nach Doniach [45]. Dargestellt sind die charakteristischen Energieskalen der Kondo- und RKKY-Wechselwirkung (siehe Gl. 1.19 und 1.21) als Funktion der Kopplungsstärke J zwischen Leitungs- und $4f$ -Elektronen. T_{krit} ist die Übergangstemperatur der magnetischen Phase.

(≈ 100 meV) aufgespaltenen \mathcal{J} -Multipletts. Für Ce^{3+} bedeutet es, dass sich aus der Spin-Bahn-Kopplung ein 6-fach entartetes Multiplett mit $\mathcal{J} = 5/2$ ergibt. Ein Kristallfeld hebt diese Entartung auf und nach dem Kramers Theorem für eine ungerade Zahl an $4f$ -Elektronen ergibt sich für eine tetragonale Symmetrie eine Aufspaltung in 3 Dubletts mit einem Mischungskoeffizienten η [46] :

$$\Gamma_6 \quad : \quad \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (1.22)$$

$$\Gamma_7^{(1)} \quad : \quad \eta \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{1 - \eta^2} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \quad (1.23)$$

$$\Gamma_7^{(2)} \quad : \quad \sqrt{1 - \eta^2} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \eta \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle. \quad (1.24)$$

Wegen der relativ geringen Aufspaltung ergibt sich bei Raumtemperatur das komplette magnetische Moment des \mathcal{J} -Multipletts, welches für Ce^{3+} $\mu_{\text{eff}}^{\text{Ce}} \approx 2.54\mu_B$ beträgt.

1.5 Schwach magnetische Metalle

Die in den bisherigen Kapiteln beschriebenen Effekte entstehen aus den Wechselwirkungen zwischen lokalen magnetischen Momenten untereinander sowie im Zusammenspiel derselben mit den Leitungselektronen. Aber auch diese delokalisierten oder „itineranten“ Elektronen können unter bestimmten Umständen magnetische Ordnung zeigen. Das gilt auch für Verbindungen mit unmagnetischen Elementen, wie z.B. in ZrZn_2 oder TiBe_2 . Im folgenden Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die diese magnetische Ordnung der Leitungselektronen beschreiben.

1.5.1 Pauli-Suszeptibilität und spontan aufgespaltene Bänder

Als Pauli-Suszeptibilität bezeichnet man die magnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen. Da diese neben der Ladung auch einen Spin besitzen, wird ein Elektronenband mit der Energie ϵ_k in einem magnetischen Feld \vec{B} in zwei Subbänder aufgespalten. Die Energie der Subbänder ergibt sich aus:

$$\epsilon_{k\uparrow,\downarrow} = \epsilon_k \pm \mu_B B. \quad (1.25)$$

Da die Elektronen in beiden Bändern bis zu E_F aufgefüllt werden müssen, kommt es zu einer Verlagerung von Elektronen in das Band in dem die Spins parallel zum äußeren Feld sind. Damit folgt eine Magnetisierung, die von der Elektronenzahldifferenz ($n_\uparrow - n_\downarrow$) der Bänder abhängig ist:

$$M = \mu_B (n_\uparrow - n_\downarrow) = N(E_F) \mu_B^2 B, \quad (1.26)$$

Für die Pauli-Suszeptibilität χ_P ergibt sich dann [47]:

$$\chi_P = \mu_0 \mu_B^2 N(E_F). \quad (1.27)$$

Wenn es für ein System energetisch günstiger ist, kann die Aufspaltung der Bänder aber auch ohne ein externes Feld erfolgen. Um diesen wichtigen Effekt zu verstehen, müssen wir zunächst den Begriff des Molekularfeldes einführen. Als Molekularfeld wird das gemittelte Feld verstanden, das ein Elektron von allen anderen Elektronen spürt. Da der Pauli-Paramagnetismus existiert, wird dieses Feld zu einer Polarisierung und Magnetisierung der Elektronen führen. Umgekehrt ist aber gerade die Magnetisierung die Ursache des Molekularfeldes. Es handelt sich also um ein positives Feedback. Die Stärke des Molekularfeldes wird mit dem Parameter λ beschrieben.

Bei einer spontanen Aufspaltung der Bänder müssen $N(E_F) \delta E / 2$ Elektronen um die Energie der Aufspaltung δE verschoben werden. Dabei ergibt sich eine Zunahme der kinetischen Energie um den Betrag:

$$\Delta E_{kin} = \frac{N(E_F) \delta E}{2} \cdot \delta E. \quad (1.28)$$

Gleichzeitig wird aber auch Energie durch die Magnetisierung im Molekularfeld gewonnen. Angenommen jedes Elektron trägt mit μ_B zur Magnetisierung bei, so erhält man mit den spinabhängigen Elektronendichten,

$$n_{\uparrow,\downarrow} = \frac{1}{2} (n \pm N(E_F) \cdot \delta E), \quad (1.29)$$

für die Magnetisierung:

$$M = \mu_B (n_\uparrow - n_\downarrow) = \mu_B N(E_F) \cdot \delta E. \quad (1.30)$$

Da die Magnetisierung die erste Ableitung der Freien Energie nach dem Magnetfeld ist, muss man das Integral über diese bilden, um die Änderung der potenziellen Energie bestimmen zu können [47]:

$$\Delta E_{pot} = - \int_0^M M' \mu_0 \lambda dM' = -\frac{1}{2} \mu_0 \lambda M^2 = -\frac{1}{2} \mu_0 \mu_B^2 \lambda [N(E_F) \delta E]^2. \quad (1.31)$$

Schreiben wir $U = \mu_0 \mu_B^2 \lambda$, welches ein Maß für die Coulombenergie im System ist, ergibt sich für die Energiebilanz der Bandaufspaltung ΔE_{tot} :

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{pot} + \Delta E_{kin} = \frac{1}{2} N(E_F) [\delta E]^2 (1 - UN(E_F)). \quad (1.32)$$

Spontane Bandaufspaltung ist also möglich, wenn $\Delta E_{tot} < 0$ erfüllt ist, was gleichbedeutend ist mit:

$$UN(E_F) \geq 1. \quad (1.33)$$

Gl. 1.33 wird als Stoner-Kriterium bezeichnet. Die spontane Aufspaltung der Bänder und damit ein spontaner Ferromagnetismus tritt also in Systemen mit einer hohen Zustandsdichte und starken Coulombeffekten auf.

Auch wenn das Stoner-Kriterium nicht erfüllt ist, kann die Coulombwechselwirkung den Magnetismus der Leitungselektronen beeinflussen. Man kann dies berechnen, indem man die Auswirkungen eines externen magnetischen Feldes sowie der Wechselwirkung berücksichtigt. Nach Gl. 1.26 erzeugt die Verschiebung der Spinsubbänder durch ein Magnetfeld eine Magnetisierung. Damit ändert sich die Gesamtenergie gegenüber Gl. 1.32 zu:

$$\Delta E_{tot} = \frac{1}{2} N(E_F) (\delta E)^2 (1 - UN(E_F)) - MB = \frac{M^2 [1 - UN(E_F)]}{2 \mu_B^2 N(E_F)} - MB. \quad (1.34)$$

Die Energie hat ein Minimum, wenn gilt:

$$\frac{M}{\mu_B^2 N(E_F)} [1 - UN(E_F)] - B = 0, \quad (1.35)$$

somit ergibt sich die Suszeptibilität zu:

$$\chi \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 N(E_F)}{[1 - UN(E_F)]} = \frac{\chi_P}{[1 - UN(E_F)]}. \quad (1.36)$$

Die Pauli-Suszeptibilität wird also um einen Faktor $[1 - UN(E_F)]^{-1}$ verstärkt. Diesen Effekt bezeichnet man als Stoner-Verstärkung und er ist für die erhöhte Suszeptibilität verantwortlich, die man z.B. in Palladium und Platin beobachten kann [47]. In der Literatur werden Metalle, die eine erhöhte Pauli-Suszeptibilität besitzen, aber nicht ordnen, oft als „fast-(anti-)ferromagnetisch“ bezeichnet. Diejenigen die ordnen, aber ein kleines geordnetes Moment haben (z.B. ZrZn_2 oder

MnSi), werden „schwach-(anti-)ferromagnetisch“ genannt. Diese Bezeichnung basiert auch darauf, dass diese Systeme das Stoner-Kriterium nur knapp erfüllen. So ist für ZrZn_2 $UN(E_F) = 1.015$ und die Sättigungsmagnetisierung μ_{sat} beträgt $0.12 \mu_B/f.e.$. Zum Vergleich: bei $\alpha\text{-Fe}$ findet man $UN(E_F) = 1.5 - 1.7$ mit $\mu_{\text{sat}} = 2.1 \mu_B/\text{Atom}$ [48].

1.5.2 Spinfluktuationen in itineranten Magneten und marginale Fermiflüssigkeit

Die in Kapitel 1.5.1 und 1.4.1 beschriebenen Modelle können aufgrund ihrer relativen Vereinfachungen nicht alle Aspekte itineranter Systeme erklären, da sie die Elektron-Elektron Wechselwirkung nur in einfachen Näherungen berücksichtigen, und z.B. den Einfluss spontaner Spinfluktuationen oder langreichweitiger Wechselwirkungen vollkommen vernachlässigen.

Die LFF-Theorie beschreibt Metalle im Rahmen elementarer Anregungen der Leitungselektronen, den Quasiteilchen (siehe Kapitel 1.4.1). Deren Zustandsdichte verringert sich mit der Temperatur und für den Fall kurzreichweitiger Wechselwirkungen zwischen den Anregungen divergiert die mittlere Streuzeit τ der Quasiteilchen für $T \rightarrow 0$ K. Beide Effekte zusammen führen zu den bekannten Temperaturabhängigkeiten (z.B. Gl. 1.18) mit einem quadratischen Temperaturverlauf der Streurrate $\tau^{-1} \propto T^2$. Die in Kapitel 1.4.1 beschriebene adiabatische Entwicklung der Quasiteilchen kann nur stattfinden, wenn der Grundzustand der LFF stabil ist. Diese Stabilität wird aber von langreichweitigen Wechselwirkungen oder (Quanten-) Phasenübergängen gestört [37] und die LFF-Beschreibung ist nicht mehr angemessen. In einem dreidimensionalen metallischen System führt das zu einer ungewöhnlichen logarithmischen Temperaturabhängigkeit der Streurrate $\tau^{-1} \propto T \log T^*/T$ (T^* ist eine Temperaturskala), was in einem $T^{5/3}$ -Potenzgesetz für den elektrischen Widerstand resultiert. Das ist ein entscheidender Unterschied zur LFF, da die charakteristische Energieunschärfe eines Quasiteilchens (welche $\propto \tau^{-1}$) im Vergleich zu seiner charakteristischen Energie (welche $\propto T$) divergiert. Es gibt also keine „scharf“ definierten fermionischen Anregungen mehr und nicht nur die LFF ist nicht mehr anwendbar sondern auch das Konzept des Quasiteilchens verliert seinen Sinn. Der Zustand, indem die Rate τ^{-1}/T logarithmisch divergiert ist der Grenzfall, indem die Quasiteilchen aufhören zu existieren und der als logarithmische oder marginale Fermiflüssigkeit bezeichnet wird [49].

Normalerweise spielen in einfachen Metallen langreichweitige Wechselwirkungen eine untergeordnete Rolle. Doch für itinerante Magnete in der Nähe eines Phasenüberganges ist die Spin-Spin-Wechselwirkung langreichweitig, was die Eigenschaften des Metalls entscheidend beeinflusst. Diese Wechselwirkungen können als Streuprozesse an spontanen Spinfluktuationen des Leitungsbandes beschrieben werden. Die Eigenschaften der Spinfluktuationen in schwach ferromagnetischen

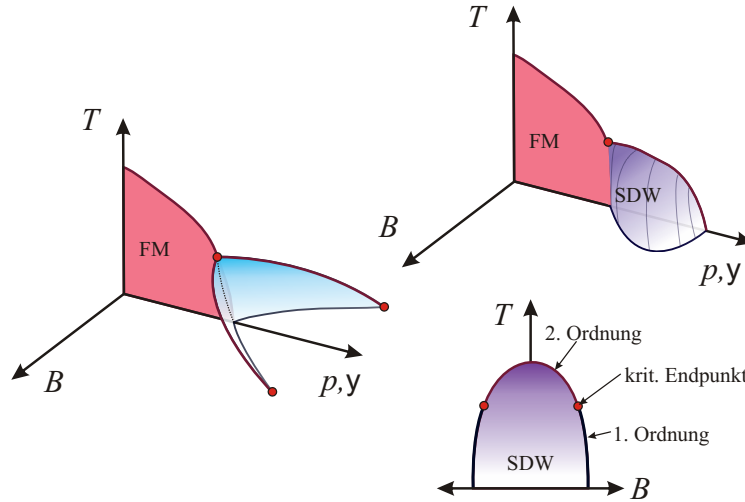


Abb. 1.8 – Schematische Phasendiagramme für das Verhalten der schwach ferromagnetischen Metalle beim Unterdrücken des Magnetismus durch Druck p oder Dotierung y . Links ist ein ferromagnetischer Phasenübergang (rot) gezeigt, der in einem trikritischen Punkt mit Flächen 1. Ordnung (blau) endet (siehe z.B. ZrZn_2 [52]). Rechts entwickelt sich stattdessen eine Phase mit einer SDW-Ordnung.

Metallen unterscheiden sich aber deutlich von denen der Spinfluktuationen in Systemen mit lokalen magnetischen Momenten. In letzteren versteht man unter den Spinfluktuationen zufällige, thermisch angeregte Spinflips der lokalen Momente. In einem itineranten System mit langreichweitigen Wechselwirkungen, wie sie in den schwach magnetischen Metallen vorherrschen, rufen die thermischen Anregungen aber langwellige nicht-lokale Spin-Fluktuationen hervor. Hier kann also keine Beschreibung im Bild eines lokalen Spins erfolgen. Dies wird z.B. auch dadurch deutlich, dass der Mittelwert der lokalen Amplitude der Spinfluktuationen eine Temperaturabhängigkeit zeigt. In einem lokalen System dagegen ist diese Amplitude immer gleich dem Betrag des Spins. Genau genommen sind aber der lokale und itinerante Fall der Spinfluktuation gegensätzliche Manifestationen der selben Problematik. Das lokale Moment ist damit der Grenzfall einer im realen Raum lokalisierten Spinfluktuation. Im Gegensatz dazu kann die Spinfluktuation im schwach magnetischen Metall als lokalisiert im reziproken Raum und damit als ausgedehnt im realen Raum angesehen werden [50]. Die Spinfluktuationen sind also von zentraler Bedeutung für das Verständnis der schwach magnetischen Metalle. Ihre Auswirkungen werden sehr gut vom Self-Consistent Renormalization Modell beschrieben, dessen Darstellung in den Referenzen [50], [51] sowie [49] zu finden ist.

Neben den Nicht-LFF Verhalten zeigen die schwach ferromagnetischen Metalle weitere interessante Eigenschaften, wenn man den Ferromagnetismus unterdrückt.

In einem Metall lässt sich der ferromagnetische Phasenübergang nicht zu einem QKP überführen. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass in einem rein itineranten 3D-System der Phasenübergang bei $T=0$ K immer erster Ordnung ist [53]. Daraus folgt, dass der Übergang zweiter Ordnung beim Ändern des Kontrollparameters (z.B. Druck oder Dotierung) in einem trikritischem Punkt bei endlicher Temperatur endet. Dieser Punkt trennt eine Linie von Phasenübergängen erster Ordnung vom Phasenübergang zweiter Ordnung. Im linken Teil von Abb. 1.8 ist das schematische Phasendiagramm für diese Art des Übergangs dargestellt. Experimente an ZrZn_2 [52] bestätigen diese Vorhersagen. Nach anderen Berechnungen [54, 55, 56] kann der Ferromagnetismus in eine Spindichtewellen (SDW)-Phase übergehen. Das schematische Phasendiagramm dieses Szenarios ist rechts in Abb. 1.8 dargestellt. Bisher gibt es hierfür keinen experimentellen Nachweis. Es wird aber intensiv diskutiert, ob sich $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ mit diesem Szenario beschreiben lässt.

1.6 Dichtefunktionaltheorie

Einige Ergebnisse dieser Dissertation benötigten für ihre Interpretation die Durchführung von Bandstrukturberechnungen. Aus diesem Grund wird hier eine kurze Einführung in die Dichtefunktionaltheorie (DFT) gegeben.

Bei dem Versuch einen Festkörper als System wechselwirkender Teilchen (Atomkerne, Rumpf- und Valenzelektronen) zu beschreiben, führt die verwendete Schrödinger-Gleichung mit Vielteilchenwellenfunktionen schon für kleine Teilchenzahlen zu einem komplexen Differentialgleichungssystem. Dieses ist in den meisten Fällen nicht mehr analytisch lösbar und enthält viele, für die Berechnung der Festkörpereigenschaften, unnötige Informationen. Aus diesem Grund werden verschiedene Vereinfachungen und Näherungen verwendet, um es in ein selbstkonsistent lösbares Problem zu überführen.

In die Beschreibung des Festkörpers gehen 3 Anteile ein. Da ist zu einem der Anteil, der die Atomkerne beschreibt, einer der die Elektronen beschreibt und ein Anteil, der die Wechselwirkungen zwischen den Kernen und Elektronen berücksichtigt. Die Anteile der Atomkerne und der Elektronen setzen sich jeweils aus der kinetischen Energie und der Wechselwirkung untereinander zusammen. Außerdem existieren natürlich noch Wechselwirkungen der Teilsysteme untereinander. Der Hamiltonoperator sieht damit wie folgt aus:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} + \sum_k \frac{\vec{p}_k^2}{2M_K} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} V_K (\vec{R}_k - \vec{R}_l) + \sum_i \sum_k V_{eK} (\vec{r}_j - \vec{R}_k). \quad (1.37)$$

Die beiden ersten Terme beschreiben jeweils die kinetische Energie der Elektronen (Index: e) und der Atomkerne (Index: K). Der dritte und vierte Term beschreibt die Coulombwechselwirkung der Elektronen bzw. Kerne. Da die Atomkerne um mehrere Größenordnungen schwerer sind als die Elektronen, folgen diese den Bewegungen der Atomkerne instantan und spüren somit ein effektiv konstantes Potenzial. Außerdem kann aufgrund der größeren Masse die kinetische Energie der Kerne vernachlässigt werden. Diese Annahmen werden auch als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet [57], womit der Hamiltonoperator sich zu:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i) \quad (1.38)$$

vereinfacht.

Man kann den Festkörper also vereinfacht durch die kinetische Energie der Elektronen, deren Wechselwirkung mit dem Kristallgitter und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreiben. Trotz der Vereinfachung muss aber immer noch die Vielteilchenwellenfunktion für diese Schrödingergleichung gelöst werden. Hohenberger und Kohn konnten dieses Problem weiter vereinfachen, indem sie zeigten, dass für jede Elektronendichte $N_e(\vec{r})$ genau ein äußeres Potenzial $v_{ext}(\vec{r})$ existiert, für das die Elektronendichte $N_e(\vec{r})$ die Grundzustandsdichte $N_0(\vec{r})$ ist [58]. Damit ist die Grundzustandsenergie E_0 ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte.

Um nun die Grundzustandsdichte zu erhalten, variiert man unter Beibehaltung der Teilchenzahl die Energie nach allen möglichen Elektronendichten. Die Dichte, für die das Funktional ein absolutes Minimum besitzt, ist dann die Grundzustandsdichte (Hohenberg-Kohn-Variationsprinzip):

$$E_0[v_{ext}] = \min_{N_e(\vec{r})} \left\{ F_{HK}[N_e(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r}) N_e(\vec{r}) d^3r \right\}. \quad (1.39)$$

Überführt man die Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung in ein Funktional der Teilchendichte, ist nur die funktionale Abhängigkeit des äußeren Potenzials bekannt. Indem man die Elektronendichte durch eine Summe über die noch unbekannten Einteilchenwellenfunktionen $\Phi_i(\vec{r})$ mit den Besetzungszahlen n_i^2 darstellt:

$$N_e(\vec{r}) = \sum_i \Phi_i(\vec{r}) n_i \Phi_i^*(\vec{r}), \quad (1.40)$$

lässt sich $F_{HK}[N_e(\vec{r})]$ als Summe aus der kinetischen Energie eines wechselwirkungsfreien Elektronengases, einem Hartree-Term inklusive Selbstwechselwirkung und einem Austausch-Korrelationsterm $E_{ak}[N_e(\vec{r})]$ beschreiben. Letzterer beinhaltet alle Austauschwechselwirkungen und Korrelationen, die im Hartreeterm fehlen und korrigiert außerdem die Selbstwechselwirkung der Elektronen. Nun wird die

Energie nach den unbekannten Einteilchen-Wellenfunktionen $\Phi_i(\vec{r})$ variiert, um das Minimum des Funktionalen und damit die Grundzustandsenergie zu finden. Mit der Nebenbedingung der Orthonormalität der Wellenfunktionen führt dies zu den sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right\} \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}). \quad (1.41)$$

Das effektive Potenzial setzt sich aus dem äußeren Potenzial $v_{ext}(\vec{r})$, dem Hartree-Potenzial und dem Potenzial der Austauschwechselwirkungen und Korrelationen zusammen. Ist letzteres bekannt, können die Kohn-Sham -Gleichungen den Festkörper exakt beschreiben.

Man hat nun das Problem der Vielteilchen Schrödinger-Gleichung in ein iterativ lösbares Selbstkonsistenzproblem überführt. Aus der Startdichte wird das effektive Potenzial berechnet, um daraus mit den Kohn-Sham-Gleichungen die Einteilchenwellenfunktionen zu bestimmen. Aus deren Summe lässt sich die neue Elektronendichte berechnen, die wiederum als Startdichte in den nächsten Iterationsschritt eingeht:

$$N_e^{\text{Start}}(\vec{r}) \rightarrow V_{eff} [N_e^{\text{Start}}(\vec{r})] \rightarrow \Phi_i(\vec{r}) \rightarrow N_e^{\text{neu}}(\vec{r}). \quad (1.42)$$

Als Abbruchbedingung kann man z.B. den Unterschied der Gesamtenergie oder der Elektronendichte zwischen den Iterationsschritten wählen.

Ein noch offenes Problem bei diesem Vorgehen ist die Bestimmung des Austausch- und Korrelationsterms. Eine Näherung für diesen Term ist die sogenannte lokale Dichte-Näherung (LDA)[59]. Dabei wird der Festkörper in kleine Zellen homogener Dichte unterteilt und der Austausch- und Korrelationsterm der Kohn-Sham-Gleichung setzt sich nun aus den Austausch- und Korrelationstermen der Zellen zusammen. Innerhalb der Zellen wird die Grundzustandsenergie eines homogenen Elektronengases und deren Anteile (kinetische Energie, Coulombenergie, usw.) bestimmt. Die Differenz der Einzelbeiträge ist dann der Beitrag des Austausch- und Korrelationsterms. Man kann diese Methode ohne prinzipielle Änderung um den Freiheitsgrad des Spin zur Local-Spin-Density-Approximation (LSDA) erweitern. Bei einer weiteren Methode, der Generalized-Gradient-Approximation GGA, wird nicht nur die lokale Dichte der Zellen berechnet, sondern auch der Gradient der Dichte zwischen den Zellen berücksichtigt [60]. Welche Näherung ein System besser beschreibt, lässt sich nicht vorhersagen.

In schwach korrelierten Systemen erreichen die DFT-Rechnungen eine sehr gute Übereinstimmung mit den realen Bandstrukturen, da dort das effektive Potenzial aus Gl. 1.41 näherungsweise mit der Selbstenergie der Quasiteilchen übereinstimmt. In stark korrelierten Systemen dagegen, wie z.B. $3d$ oder $4f$ Systemen, ist dies nicht mehr gegeben. In aller Regel werden aber passable Lösungen für den Grundzustand erreicht. Außerdem werden die (Quanten-)Fluktuationen in der

Nähe von (Quanten-)Phasenübergängen nicht berücksichtigt, so dass es z.B. zum Überschätzen magnetischer Lösungen kommt.

Es existiert eine Vielzahl an Programmen, um das Selbstkonsistenzproblem der Kohn-Sham-Gleichungen zu lösen. Diese unterscheiden sich vor allem in der Art, wie die benötigte Rechenleistung durch weitere Näherungen verringert wird. Das in dieser Arbeit verwendete Programm Full-Potential-Local-Orbital-Scheme (FPLO) berücksichtigt das reale Potenzial im gesamten Kristall, sowie alle Elektronen. Um die Rechnungen effizienter zu gestalten, nutzt das Programm eine angepasste, nicht-orthogonale Basis aus atomaren Orbitalzuständen [61]. Diese minimale Basis aus überlappenden Orbitalzuständen verkleinert die benötigten Matrizen erheblich und damit auch den Rechenaufwand beim Diagonalisieren dieser. Die einbezogenen Elektronen werden in Rumpf- und überlappende Valenzelektronen unterteilt. Dies erlaubt eine algebraische Transformation des Eigenwertproblems der Kohn-Sham-Gleichungen auf ein effektives Valenz-Eigenwertproblem, welches zu einer weiteren Senkung des Rechenaufwandes führt.

2 Grundlagen der Elektronenspinresonanz

Die Elektronenspinresonanz (ESR) wurde erstmals in den 1940er Jahren von Y. K. Zavoisky an Kupfersalzen nachgewiesen. Bei dieser Messmethode beobachtet man die von einer magnetischen Probe in einem statischen Magnetfeld absorbierte Mikrowellenleistung. Die zu untersuchenden Stoffe müssen also magnetische Momente enthalten, wobei es egal ist ob es sich um lokale Momente oder um Leitungselektronen handelt. Durch die Auswertung der Parameter des ESR-Signals und ihrer Temperatur- sowie Winkelabhängigkeiten lassen sich vielfältige Aussagen über die magnetischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften einer Probe treffen.

Im Folgenden werden der experimentelle Aufbau sowie die theoretischen Grundlagen beschrieben, die für ein Verständnis der ESR-Spektroskopie notwendig sind.

2.1 Prinzip der magnetischen Resonanz und ESR Parameter

Die Grundlage für die ESR bildet die Aufspaltung der energetisch entarteten Spineigenzustände eines ungepaarten Elektrons durch ein Magnetfeld. Dieser sogenannte Zeemaneffekt wird durch den folgenden Term im Hamiltonoperator beschrieben:

$$\mathcal{H}_Z = \vec{\mu} \cdot \vec{B} = g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{B}. \quad (2.1)$$

$\vec{\mu}$ bezeichnet das magnetische Moment der ESR-Sonde. Das statische Magnetfeld \vec{B} spaltet den ohne äußeres Magnetfeld $2S + 1$ -fach entarteten Grundzustand in $2S + 1$ Eigenzustände mit äquidistanten Energieeigenwerten auf. Da alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme mit $S = 1/2$ behandelt werden können, beschränken wir uns im folgenden auf diesen Fall. Der Zeemaneffekt bewirkt hier also eine Aufspaltung in 2 Eigenzustände. Der Energieunterschied ΔE zwischen den beiden Niveaus beträgt:

$$\Delta E = g\mu_B B. \quad (2.2)$$

Legt man nun zusätzlich senkrecht zum in z -Richtung angelegten statischen Feld ein Mikrowellenfeld $\vec{b} = b_x \cos(\omega t)$ mit der Frequenz $f_{\text{Mw}} = \omega/2\pi$ und der Ampli-

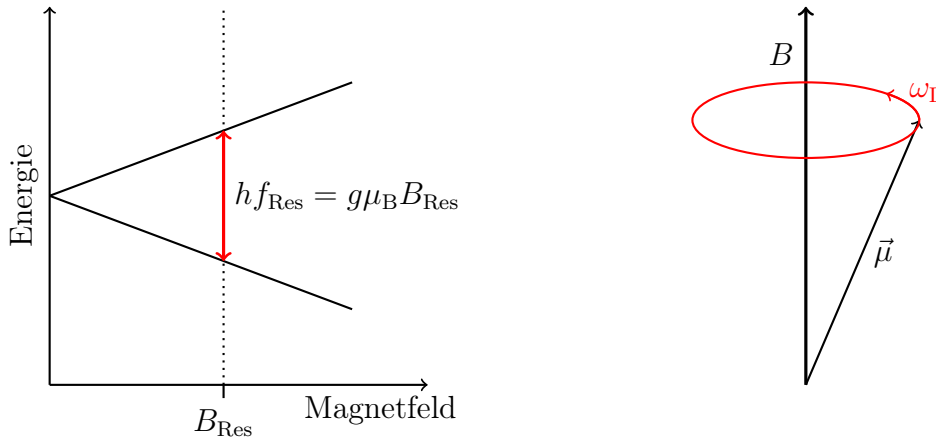


Abb. 2.1 – Quantenmechanische Zeeman-Aufspaltung eines $S = 1/2$ Zustandes (links) und klassische Interpretation der Larmorfrequenz ω_L (rechts).

tude $b_x \ll B$ an, so kann dieses magnetische Dipolübergänge induzieren, wenn die Mikrowellenenergie $\hbar\omega$ gerade ΔE entspricht (Abb. 2.1 links), und man beobachtet Resonanzabsorption. Zur Messung der ESR hält man in der Regel die Frequenz der Mikrowelle konstant, erhöht das externe Magnetfeld B und detektiert die absorbierte Mikrowellenleistung P_{abs} . Die zugehörige Resonanzfrequenz bezeichnet man als Larmor-Frequenz ω_L :

$$\frac{f_{\text{Res}}}{2\pi} = \omega_L = \frac{g\mu_B}{\hbar} B = \gamma B. \quad (2.3)$$

$\gamma = g\mu_B/\hbar$ bezeichnet hier das gyromagnetische Verhältnis. Die Larmor-Frequenz lässt sich klassisch als Präzessionsfrequenz der Spins um die Richtung des Magnetfelds interpretieren (Abb. 2.1 rechts), wenn man die zu \mathcal{H}_Z gehörige Bewegungsgleichung im Heisenbergbild betrachtet:

$$\frac{d}{dt}\vec{\mu} = \frac{i}{\hbar} [\vec{\mu}, \mathcal{H}_Z] = -\gamma \times \vec{B}. \quad (2.4)$$

Analog zur Kreiselpräzession liefert hier das Kreuzprodukt, aus magnetischem Moment und externem Magnetfeld, das Drehmoment.

2.1.1 Linienform

Die Bewegung der Spins, die vom Mikrowellenfeld \vec{b} resonant beeinflusst wird, ist bisher nur ungedämpft betrachtet worden. In einem Festkörper wird die Präzession aber durch Wechselwirkungen der Spins mit ihrer Umgebung gedämpft und die aufgenommene Energie wird an andere Spins oder an das Kristallgitter abgegeben,

das System „relaxiert“. Um diese Dynamik zu beschreiben stellte Felix Bloch die folgenden, nach ihm benannten Gleichungen auf [62] :

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= -\gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}_{ges} \right)_x - \frac{M_x - M_{x0}}{t_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}_{ges} \right)_y - \frac{M_y - M_{y0}}{t_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma \left(\vec{M} \times \vec{B}_{ges} \right)_z - \frac{M_z - M_{z0}}{t_1},\end{aligned}\tag{2.5}$$

wobei \vec{M} die mittlere Magnetisierung $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i / n$ (n = Anzahl der Spins) der Probe bezeichnet. Der erste und der zweite Term entsprechen Gl. 2.4 und es wurde das Gesamtfeld $\vec{B}_{ges} = \vec{B} + \vec{b}$ eingeführt. Der dritte Term beschreibt die Abweichung der Magnetisierung vom momentanen Gleichgewichtszustand $\chi \vec{B}_{ges}$ mit der statischen Suszeptibilität gemäß $M = \chi B$. Die Relaxationsprozesse bringen das System innerhalb der durch t_1 und t_2 vorgegeben Zeitskalen zurück ins thermische Gleichgewicht. t_1 wird als longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet und beschreibt die Zeit, die für die Energieabgabe der Spins an das Gitter notwendig ist und mit einer Änderung der Magnetisierungskomponente parallel zum statischen Feld einhergeht. Die transversale Relaxationszeit t_2 erfasst alle Beiträge, die zur Phasendekorellation der in der xy -Ebene rotierenden Spinkomponenten führen.

Um die zu erwartende Linienform zu berechnen, überführt man die Bewegungsgleichung der transversalen Komponente der Magnetisierung $M^+ = M_x + iM_y$ mit Hilfe der komplexen Größe $b_0 e^{i\omega t}$ (zirkulare Polarisation des Mikrowellenfeldes) in:

$$\frac{d}{dt} M^+ = \left(i\omega_L - \frac{1}{t_2} \right) \cdot (M^+ - \chi b_0 e^{i\omega t}).\tag{2.6}$$

Mit dem Ansatz $M^+ = \chi(\omega) b_0 e^{i\omega t}$ lässt sich diese Differentialgleichung lösen und man erhält für die dynamische Suszeptibilität $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$:

$$\chi(\omega) = \chi \left(1 + \frac{\omega(\omega_L - \omega)}{(\omega_L - \omega)^2 + (1/t_2)^2} - i \frac{\omega/t_2}{(\omega_L - \omega)^2 + (1/t_2)^2} \right).\tag{2.7}$$

Da die absorbierte Mikrowellenleistung proportional zum Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität ist (siehe auch Kapitel 2.1.2), gilt:

$$P_{abs} \propto \chi''(\omega) = \frac{\chi\omega/t_2}{(\omega_L - \omega)^2 + (1/t_2)^2}.\tag{2.8}$$

Aus technischen Gründen wird das ESR-Experiment bei konstanter Mikrowellenfrequenz und variierendem Magnetfeld durchgeführt. Mit $\omega = \gamma B_{Res}$, $\omega_L = \gamma B$,

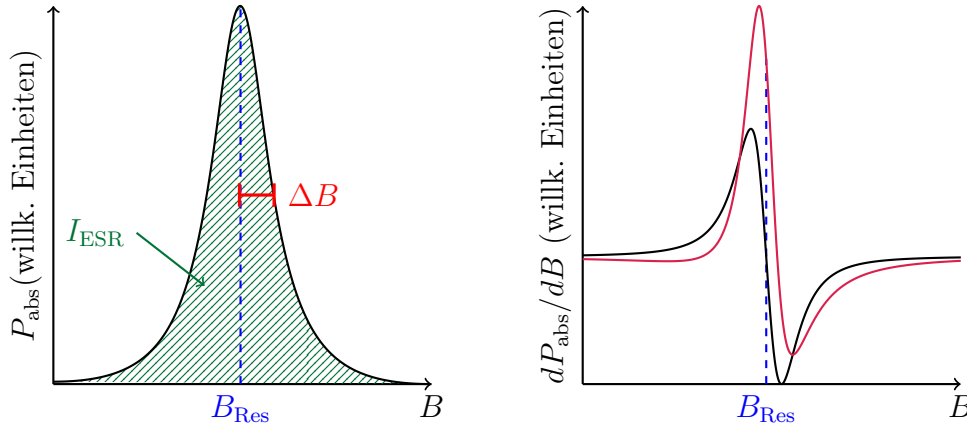


Abb. 2.2 – Absorbierte Mikrowellenleistung P_{abs} in Abhängigkeit des magnetischen Feldes B : links ist eine Lorentzlinie (Gl. 2.9) und rechts ihre Ableitung (schwarz) abgebildet, außerdem sind links die ESR-Parameter (I_{ESR} , B_{Res} , ΔB) eingezeichnet. Die rote Kurve rechts ist die Ableitung einer Lorentzlinie unter Berücksichtigung von Dispersion und Absorption ($\alpha = 1$ siehe Text und Gl. 2.12). Alle Kurven wurden mit denselben Parametern gezeichnet.

$1/\gamma t_2 = \Delta B$ sowie Gl. 2.8 erhält man eine lorentzförmige Linie um das Resonanzfeld B_{Res} mit der Halbwertsbreite $2\Delta B$ (siehe Abb. 2.2 links):

$$P_{\text{abs}} \propto \chi B_{\text{Res}} \frac{\Delta B}{(B - B_{\text{Res}})^2 + \Delta B^2}. \quad (2.9)$$

Eine um B_{Res} symmetrische Linie wird nur in isolierenden Verbindungen beobachtet, denn dort kann die Mikrowelle die gesamte Probe durchdringen. In metallischen Proben muss zusätzlich die elektrische Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$ berücksichtigt werden. Diese führt dazu, dass das Mikrowellenfeld nur bis zu einer bestimmten frequenzabhängigen Tiefe δ_{skin} :

$$\delta_{\text{skin}} \propto \frac{1}{\sqrt{f_{\text{Mw}} \sigma}}, \quad (2.10)$$

in ein Metall eindringen kann. Dadurch geraten die elektrische und magnetische Komponente der Mikrowelle außer Phase und führen zu einer Beimischung des Realteils χ' der dynamischen Suszeptibilität zum Absorptionssignal. Gl. 2.9 verändert sich damit zu:

$$P_{\text{abs}} \propto \chi B_{\text{Res}} \frac{\Delta B + \alpha \cdot (B - B_{\text{Res}})}{(B - B_{\text{Res}})^2 + \Delta B^2}, \quad (2.11)$$

wobei das Dispersions-zu-Absorptionsverhältnis (D/A) α die Stärke der Beimischung angibt. In dünnen¹ oder isolierenden Proben verschwindet der Dispersions-

¹Dünn und dick beziehen sich hier auf den Vergleich zu δ_{skin}

anteil vollständig ($\alpha = 0$), dagegen sind in dicken metallischen Proben, bei denen das Mikrowellenfeld nur an der Oberfläche bleibt, Dispersion und Absorption gleich groß ($\alpha = 1$).

Ein weiterer Effekt, der besonders bei sehr breiten Resonanzlinien ($\Delta B \gtrsim B_{\text{Res}}$) wichtig wird, ist der Einfluss der gegenläufigen Resonanz M^- bei $-B_{\text{Res}}$ [63]. Um das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung zu verbessern, misst man nicht direkt das Absorptionssignal, sondern mit einem Lock-In-Verstärker, über eine Modulation des statischen Feldes, dessen erste Ableitung. Unter Berücksichtigung der genannten Effekte ergibt sich die folgende experimentelle Linienform:

$$\frac{dP_{\text{abs}}}{dB} = \text{Amp} \cdot \left(\frac{-2 \cdot x + \alpha \cdot (1 - x^2)}{(1 + x^2)^2} + \frac{-2 \cdot y - \alpha \cdot (1 - y^2)}{(1 + y^2)^2} \right), \quad (2.12)$$

$$\text{mit } x = \frac{B - B_{\text{Res}}}{\Delta B} \text{ und } y = \frac{B + B_{\text{Res}}}{\Delta B}.$$

Amp misst die Amplitude der experimentellen Linienform. In Abb. 2.2 (rechts) sind zwei Linien nach Gl. 2.12 mit gleichen Parametern und unterschiedlichen D/A Verhältnissen ($\alpha = 0$ schwarz, $\alpha = 1$ rot) dargestellt. Die experimentellen Daten werden mit Gl. 2.12 angepasst, und man erhält die Parameter Amp , B_{Res} und ΔB . Ausgehend von diesen lassen sich die ESR-Messgrößen Intensität I_{ESR} und g -Faktor bestimmen.

Zusätzlich zum Probensignal beobachtet man einen Signaluntergrund, der sich aus zwei Beiträgen zusammensetzt. Zum einen kann die Modulation des magnetischen Feldes den Resonator zum Schwingen anregen („Mikrophonie“), was in einem linearen Untergrund resultiert. Zum anderen haben die verschiedenen Resonatoren jeweils charakteristische Untergründe, die teilweise auch temperaturabhängig sind. Je nach Messung werden diesen beiden Untergründe entweder vor dem Anpassen abgezogen oder durch zusätzliche Terme in der Anpassungsfunktion modelliert.

Bei der Resonanz an Leitungselektronen spielt außerdem die Zeit, die sich die ESR-Sonde in der Eindringtiefe der Mikrowelle aufhält (Diffusionszeit t_D), eine entscheidende Rolle für die Linienform. Eine ausführliche theoretische und experimentelle Auseinandersetzung mit diesem Thema ist bei Dyson [64] sowie Feher und Kip [65] zu finden (siehe auch Kapitel 2.5)

2.1.2 Intensität

Die von einer Probe in einem Mikrowellenresonator mit dem Volumen V und einem Mikrowellenfeld $\vec{b} = b_x \exp(\omega t)$ absorbierte Mikrowellenleistung beträgt [66]:

$$P_{\text{abs}}(\omega) = \frac{1}{2} \omega b_x^2 V \chi''(\omega). \quad (2.13)$$

Sie ist damit proportional zum Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität $\chi''(\omega)$ und lässt sich mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relation:

$$\chi = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''}{\omega} d\omega \quad (2.14)$$

direkt mit der Spinsuszeptibilität χ in Verbindung bringen. Da beim konventionellen ESR-Experiment nicht die Frequenz sondern das Magnetfeld variiert wird, muss das Frequenzintegral in ein Feldintegral überführt werden. Für schmale Linien mit einem isotropen g -Faktor ist χ'' nur in einem kleinen Bereich um $\Delta\omega \ll \omega_{\text{Res}}$ deutlich von Null verschieden und es ist eine einfache Transformation möglich:

$$\chi \propto \int_{-\infty}^{\infty} P_{\text{abs}} dB \propto I_{\text{ESR}}. \quad (2.15)$$

Viele Substanzen zeigen aber eine sehr breite und/oder anisotrope ESR. In diesen Fällen ist die einfache Transformation nicht mehr gültig und würde zu unterschiedlichen Ergebnissen für die Intensität im Feld- und Frequenzaufbau führen. Durch Einbeziehen der g -Faktor Anisotropie konnten Aasa und Vännegård [67] dieses Problem lösen und es ergibt sich:

$$\chi \propto \int_{-\infty}^{\infty} P_{\text{abs}}(\omega, B_{\text{konst}}) d\omega = \frac{\mu_B \cdot g}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} P_{\text{abs}}(\omega_{\text{konst}}, B) dB \propto I_{\text{ESR}}. \quad (2.16)$$

Die Intensität berechnet sich also aus der Fläche unter der Absorptionskurve und ist proportional zur Spinsuszeptibilität und zur Anzahl der ESR-Sonden in der Probe. Aus den Fitparametern (Gl. 2.12) erhält man die Fläche wie folgt:

$$I_{\text{ESR}} \propto \text{Amp} \cdot \Delta B^2 \cdot \sqrt{1 + \alpha^2}. \quad (2.17)$$

Eine absolute experimentelle Bestimmung von I_{ESR} ist sehr aufwendig und oft mit großen Fehlern behaftet. Man benutzt dafür sogenannte Markersubstanzen mit bekannter Suszeptibilität und Sondenanzahl als Vergleichsproben. In der Literatur werden zum Beispiel DPPH oder $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vorgeschlagen. Da aber die ESR-Eigenschaften beider Substanzen stark von der Herstellung und Lagerung abhängig sind, können sie nur eingeschränkt als Standard im Sinne einer quantitativen Bestimmung von I_{ESR} genutzt werden [68]. Ein einfacher Vergleich der Intensitäten verschiedener Proben mit einem Marker ist aber möglich. In dieser Arbeit wird dafür ein $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kristall benutzt.

2.1.3 g -Faktor

Der Proportionalitätsfaktor, der die Aufspaltung eines Spinzustandes im magnetischen Feld B mit einer Energie verknüpft, wird als g -Faktor bezeichnet (Gleichungen 2.1, 2.2):

$$g = \frac{hf_{\text{Mw}}}{\mu_{\text{B}}B_{\text{Res}}}. \quad (2.18)$$

Ein freies Elektron besitzt einen g -Faktor von $g_{\text{e}} = 2.002319$, jedoch existieren in einem Festkörper, aufgrund der vielseitigen Wechselwirkungen der freien Momente mit der Umgebung und untereinander, lokale Felder, die sich zum extern angelegten Magnetfeld B addieren. Die einzelnen Spins sind damit einem effektiven Feld ausgesetzt, welches die Lage von B_{Res} bestimmt. Der gemessene g -Faktor ist also immer eine effektive Größe, und die Abweichung von g_{e} wird als g -Faktorverschiebung Δg bezeichnet. In der Literatur existieren im wesentlichen zwei Definitionen für Δg , die in unterschiedlichen Teilgebieten, verwendet werden. Bei der Beschreibung der ESR von lokalen Momenten in $3d$ -Oxiden und der ESR von Leitungselektronen wird mit Δg die Differenz zwischen gemessenem g -Faktor und g_{e} bezeichnet:

$$\Delta g_{\text{e}} = g - g_{\text{e}}. \quad (2.19)$$

Bei der ESR von lokalen Momenten in Metallen wird Δg aber auch benutzt, um die Abweichung des g -Faktors von dem eines freien Ions der Sonde g_{Ion} zu bezeichnen:

$$\Delta g_{\text{ion}} = g - g_{\text{ion}}. \quad (2.20)$$

Teilweise besitzen die Wechselwirkungen z.B. das Kristallfeld eine ausgeprägte Anisotropie, die sich auf den g -Faktor überträgt. Aus diesem Grund muss dieser als symmetrischer Tensor beschrieben werden. Der g -Tensor lässt sich durch eine Hauptachsentransformation diagonalisieren und durch eine anschließende Transformation ins Kristallkoordinatensystem erhält man die g -Faktoren entlang der Kristallachsen. Viele, der in dieser Arbeit untersuchten Proben, besitzen eine tetragonale Kristallsymmetrie. In dieser uniaxialen Umgebung lässt sich die Winkelabhängigkeit weiter vereinfachen:

$$g(\theta) = \sqrt{g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \theta}. \quad (2.21)$$

θ bezeichnet den Winkel zwischen dem Magnetfeld und der Symmetrieachse der tetragonalen Umgebung (kristallografische c -Achse). g_{\parallel} und g_{\perp} bezeichnen die g -Faktoren für eine Orientierung des Magnetfeldes entlang der c -Achse bzw. senkrecht dazu.

Wie stark eine Wechselwirkung zu g beiträgt, hängt sehr von der Probe ab. So hat z.B. die Kristallfeldwechselwirkung für $4f$ -Ionen einen starken Einfluss auf Δg_{ion} und die Anisotropie von g . Im Gegensatz dazu spielt das Kristallfeld aber

für ein $3d$ -Ion wie V^{4+} keine Rolle bei Δg . Für die ESR an Leitungselektronen sind wiederum die Eigenschaften der Bandstruktur und der Fermifläche entscheidend. Für eine genauere Behandlung dieser Thematik wird deshalb auf die Kapitel 2.3, 2.4 und 2.5 verwiesen.

2.1.4 Linienbreite und Spin-Relaxation

Die Linienbreite des ESR Signals sowie deren Temperaturabhängigkeit wird durch die Relaxationsprozesse bestimmt, denen die Sondenspins im Festkörper ausgesetzt sind. Sie ist proportional zu den in Gl. 2.6 eingeführten Relaxationszeiten:

$$\Delta B \propto \frac{1}{t_2} = \frac{1}{t_2'} + \frac{1}{2t_1}. \quad (2.22)$$

t_2' wird als Spin-Spin-Relaxationszeit bezeichnet und hat ihren Ursprung in den Wechselwirkungen zwischen den Spins, die zu einer zeitlichen Fluktuation der Energieniveaus führt. Ist die Zeitskala dieser Fluktuationen wesentlich kürzer als die durch die Resonanzfrequenz vorgegebene und liegen isotrope Wechselwirkungen zwischen den Spins vor, lässt sich t_2' vernachlässigen und die Relaxation wird hauptsächlich durch t_1 bestimmt ($1/t_1 = 1/t_2$). Diese Bedingungen sind vor allem in Metallen erfüllt. Dominieren aber anisotrope Wechselwirkungen die Kopplung der Spins, kann der Beitrag von t_2' überwiegen.

Auch die Linienbreite kann eine Anisotropie bezüglich des Winkels zwischen dem Resonanzfeld B_{Res} und den Kristallachsen zeigen. In Systemen mit anisotropen g -Faktor kann dies aber ein Artefakt der Messung mit konstanter Frequenz und variierenden Magnetfeld sein. Die intrinsische Anisotropie der Relaxationsprozesse ergibt sich aus folgendem Zusammenhang zwischen der Linienbreite in Frequenz- (Γ_{Spin}) und Feldeinheiten (ΔB) [69]:

$$h\Gamma_{\text{Spin}} = g\mu_B \Delta B. \quad (2.23)$$

Γ_{Spin} wird auch als Relaxationsrate bezeichnet.

Eine theoretische Beschreibung der Linienbreite des ESR-Signals wurde zunächst von van Vleck [70] entwickelt und später von P.W. Anderson [71] sowie Kubo und Tomita [72] allgemeiner behandelt. Im Folgenden beschränken wir uns auf den Ansatz von Kubo und Tomita. Der Spin-Hamiltonoperator setzt sich wie folgt zusammen:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{iso} + \mathcal{H}_{aniso}. \quad (2.24)$$

Wobei \mathcal{H}_Z den Zeemaneffekt (siehe Gl. 2.1) und \mathcal{H}_{iso} die isotrope Heisenberg Austauschwechselwirkung zwischen den Spins auf den Plätzen i und j beschreibt:

$$\mathcal{H}_{iso} = J \sum_{\langle i,j \rangle} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j). \quad (2.25)$$

Beide Terme führen zu keiner Verbreiterung, und die Linienbreite wird allein durch die anisotropen Wechselwirkungen bestimmt, die man in \mathcal{H}_{aniso} zusammenfasst. Betrachtet man die anisotropen Wechselwirkungen als kleine Störung im Vergleich zum isotropen Austausch, lässt sich die sogenannte Kubo-Tomita Formel für die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite folgendermaßen schreiben:

$$\Delta B_{\text{Kubo}}(T) = \frac{\chi_{\text{Curie}}(T)}{\chi(T)} \Delta B^{\infty}, \quad (2.26)$$

mit der Curie Suszeptibilität:

$$\chi_{\text{Curie}} = \frac{C}{T}, \quad (2.27)$$

wobei $C = n g_L \mu_B S(S+1)/3k_B$ die Curie-Konstante und $\chi(T)$ die gemessene Volumenssuszeptibilität der Probe bezeichnet. Da für $T \rightarrow \infty$ das Verhältnis $\chi_{\text{Curie}}(T)/\chi(T)$ gegen eins geht, kann man den temperaturunabhängigen Parameter ΔB^{∞} als Grenze für ΔB bei hohen Temperaturen ansehen. Der KT-Ansatz ist also eine Hochtemperaturnäherung und hat seine Gültigkeit für $T \gg J/k_B$. In diesem Temperaturbereich lässt sich ΔB^{∞} durch:

$$\Delta B^{\infty} \propto \frac{1}{J} M_2, \quad M_2 \propto \frac{\text{Sp}([\mathcal{H}_{aniso}, S_+][\mathcal{H}_{aniso}, S_-])}{\text{Sp}[S_+, S_-]} \quad (2.28)$$

berechnen. Wobei $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ die Leiteroperatoren und damit die beiden Kommutatoren die statistischen Drehmomente, die auf die Spins wirken, darstellen. Der rechte Term wird auch als zweites Moment M_2 des Hamiltonoperators bezeichnet.

In Festkörpern gibt es eine Vielzahl von Prozessen, die zur Relaxation beitragen können. An dieser Stelle werden deshalb nur zwei der wichtigsten Effekte für die ESR an lokalen Momenten, die Dipol-Dipol-Verbreiterung und die Austauschverschmälerung erläutert. Weitere Mechanismen, die nur für einzelne Stoffklassen wichtig sind, z.B. für Metalle, werden in den entsprechenden Kapiteln (2.3, 2.4 und 2.5) behandelt. Da alle untersuchten Systeme Spin $S = 1/2$ besitzen, ist eine Verbreiterung durch das Kristallfeld nicht möglich [73].

Die Dipol-Dipol-Verbreiterung beruht auf der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Dipolen, die mit jedem Spin verbunden sind. Damit existiert für jeden Spin ein magnetisches Feld, das von den ihn umgebenden Spins erzeugt wird. In der paramagnetischen Phase ist die Ausrichtung der Spins zufällig und fluktuiert, womit die einzelnen Spins eines Kristall unterschiedlichen lokalen Feldern ausgesetzt sind, deren Beträge um 10 bis 100 mT liegen [73]. Das externe Magnetfeld überlagert sich bei der Messung mit den lokalen Feldern, was in leicht unterschiedlichen Resonanzfeldern für jeden Spin resultiert. Das gemessene ESR-Spektrum besteht dann aus einer verbreiterten Resonanz, die die Einhüllende der Einzellinien bildet. Diese Verbreiterung aufgrund vieler Einzellinien, mit

leicht unterschiedlichen B_{Res} , wird auch als inhomogene Verbreiterung bezeichnet. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung lässt sich durch folgenden Zusatzterm im Hamiltonoperator beschreiben:

$$\mathcal{H}_{DD} = g^2 \mu_B^2 \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right]. \quad (2.29)$$

\vec{r}_{ij} zeigt von Spin \vec{S}_i zu Spin \vec{S}_j und r_{ij} ist der Betrag dieses Vektors. Die Summe $\langle ij \rangle$ läuft über die Nachbarn von \vec{S}_i . Je nach Kristallstruktur muss man die nächsten und zusätzlich die übernächsten Nachbarn in Betracht ziehen. Wegen der starken Abhängigkeit vom Abstand der Spins untereinander kann man im allgemeinen aber Beiträge der weiter entfernten Nachbarn vernachlässigen. Berechnet wird die zu erwartende Linienbreite mit Hilfe des zweiten Moments M_2 von \mathcal{H}_{DD} , welches proportional zu dem Erwartungswert im rechten Term von Gl. 2.28 ist [72]. (siehe Kapitel A.1).

Die isotrope Austauschwechselwirkung wiederum bewirkt eine Verschmälerung des inhomogen verbreiterten ESR-Signals. Der Mechanismus der Austauschverschmälerung ist ein Analogon zum sogenannten „motional narrowing“, das man bei der Kernspinresonanz in Flüssigkeiten beobachten kann. Dort heben sich die unterschiedlichen lokalen Felder durch schnelle Diffusionsbewegungen der Protonen im Mittel auf [66, 71]. Damit das lokale Feld Einfluss auf die Resonanz des einzelnen Spin nehmen kann, muss es eine bestimmte Zeit auf diesen einwirken können. Die Austauschwechselwirkung resultiert aber in virtuellen Platzwechseln der Spins und führt somit auch zu einer Mittelung der lokalen Felder, da sich diese dann mit einer Rate $\omega_{ex} = J/\hbar$, die auch Austauschfrequenz genannt wird, ändern. Ist die isotrope Austauschwechselwirkung bei hohen Temperaturen dominant, lässt sich eine Hochtemperaturgrenze für die Linienbreite ΔB^∞ abschätzen, indem man J aus anderen Messungen (z.B. Suszeptibilität) bestimmt [71]:

$$\Delta B^\infty = \frac{\hbar}{g\mu_B} \frac{M_2^2}{\omega_{ex}}. \quad (2.30)$$

2.2 Experimenteller Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit kann nur ein kurzer Einblick in die technischen Grundlagen eines ESR Spektrometers gegeben werden. Für eine tiefer gehende Darstellung sei auf die Literatur verwiesen z.B. Referenz [74].

Sämtliche ESR-Messungen dieser Arbeit wurden mit einem EleXSys 500 Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Sein schematischer Aufbau ist in Abb. 2.3 dargestellt. Mit Hilfe unterschiedlicher Resonatoren und Mikrowellenbrücken können Messungen im L-Band ($f_{\text{Mw}} = 1$ GHz), X-Band ($f_{\text{Mw}} = 9.4$ GHz) und Q-Band ($f_{\text{Mw}} = 34$ GHz) durchgeführt werden. Die Mikrowellenstrahlung wird jeweils von

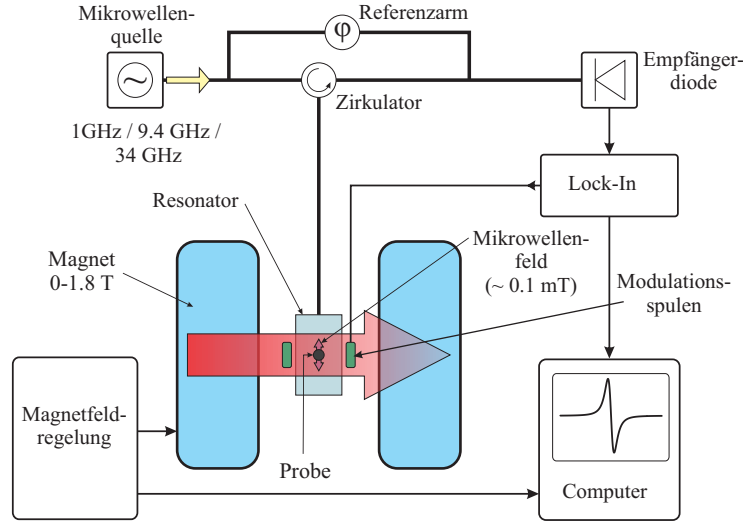


Abb. 2.3 – Schematischer Aufbau eines ESR Spektrometers

einer Gunn-Diode erzeugt und mittels Hohlleiter oder Koaxialkabel in den Resonator eingekoppelt. Mit Hilfe einer automatischen Frequenzanpassung wird f_{MW} an die Eigenfrequenz des Resonators angepasst, da diese sich z.B. mit der Temperatur ändern kann. Dem vom Resonator reflektierten Signal wird das Referenzsignal überlagert, bevor es von einer weiteren Diode empfangen wird. Das statische Magnetfeld (0-1.8 T) wird von einem wassergekühlten Helmholtz-Spulenpaar erzeugt, dessen Feldregelung eine Genauigkeit von 3 μT erreicht. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu erhöhen, wird diesem Feld ein zusätzliches Wechselfeld (bis 0.5 mT) überlagert und das Signal der Empfängerdiode mittels eines Lock-In-Verstärkers phasenrichtig demoduliert. Dadurch erhält man als Messsignal die erste Ableitung der absorbierten Mikrowellenleistung nach dem magnetischem Feld dP_{abs}/dB . Neben dem Signal-Rausch-Verhältnis ist vor allem die Güte der verwendeten Resonatoren entscheidend für die Empfindlichkeit der Apparatur. Unter Idealbedingungen² reichen ca. 10^{15} Spins um ein deutliches Signal zu erkennen. Je nach Temperatur- und Frequenzbereich wurden unterschiedliche Kryostate und Resonatoren eingesetzt:

L-Band Der für das 1 GHz-Band benutzte Split-Ring-Resonator [75] hat eine geringere Güte als die bei den anderen Frequenzen eingesetzten Hohlraumresonatoren. Aus diesem Grund ist die Empfindlichkeit des Messsystems für einige der untersuchten Proben nicht groß genug, um ein Signal zu detektieren. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird ein ^4He -Durchflusskryostat (Oxford CF935) benutzt, der einen Temperaturbereich von 1.5 K bis 300 K abdeckt und eine Temperaturstabilität von $\Delta T \lesssim 0.1$ K gewährleistet.

² $\Delta B \ll B_{\text{Res}}$, isolierende Probe

Um die Anisotropie des ESR-Signals zu bestimmen, kann ein Goniometer montiert werden.

X-Band Für das X-Band stehen ein Rechteck-, ein Zylinderresonator mit sehr hoher Güte und ein Split-Ring-Resonator zur Verfügung. Letzterer hat die selben Nachteile wie das L-Band Modell und wird auch mit dem selben Kryostaten benutzt. Der Zylinderresonator wird zusammen mit einem ^4He -Durchflusskryostat (Oxford ESR 900) benutzt, der den Temperaturbereich von 2.7 K bis 300 K abdeckt und eine Temperaturstabilität von $\Delta T \lesssim 0.1$ K erreicht. Für höhere Temperaturen (300-600 K) wird der Rechteckresonator mit einem N_2 -Durchflusskryostaten (Bruker ER4131VT) benutzt, dessen Temperaturstabilität $\Delta T \approx \pm 0.1$ K beträgt. Zur Messung der Anisotropie kann hier auf ein computergesteuertes Goniometer zurückgegriffen werden.

Q-Band Die Messungen bei 34 GHz werden mit einem Zylinderresonator im selben Kryostaten wie die Messungen mit den Split-Ring-Resonatoren durchgeführt.

2.3 ESR in niederdimensionalen Systemen

Die Untersuchung von niederdimensionalen magnetischen Systemen mittels ESR war von Anfang an ein Hauptgebiet dieser Methode. Leider ist die theoretische Behandlung der ESR in diesen Systemen sehr anspruchsvoll, und es existiert keine allgemeingültige Theorie. Im Folgenden werden daher einige wichtige Ergebnisse theoretischer Arbeiten zu diesem Thema zusammengefasst. Wir beschränken uns hier auf das Verhalten bei hohen Temperaturen und hauptsächlich auf zweidimensionale Systeme. Vorhersagen des kritischen Verhaltens an magnetischen Phasenübergängen werden in Kapitel 2.6 behandelt. Zuvor werden noch zwei weitere Wechselwirkungen eingeführt, die neben der bereits in Kapitel 2.1.4 genannten Dipol-Dipol-Wechselwirkung und dem isotropen Austausch einen Einfluss auf die ESR haben können.

Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung kommt es zu einer Beimischung angeregter Zustände zum Grundzustand, was zu einer Austauschwechselwirkung zwischen dem angeregten Zustand eines Atoms und dem Grundzustand eines benachbarten Atoms führt [47]. Diese Wechselwirkung ist anisotrop, da die Ausrichtung der Spins zu den Kristallachsen eine entscheidende Rolle spielt. Man unterscheidet zwischen dem symmetrischen und dem antisymmetrischen anisotropen Austausch.

Der symmetrische anisotrope Austausch wird durch folgenden Hamiltonoperator beschrieben:

$$\mathcal{H}_{\text{aA}} = \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \mathbf{J}_{i,j} \cdot \vec{S}_j. \quad (2.31)$$

Man kann die Verbreiterung der Linienbreite durch diese Wechselwirkung über die Relation:

$$\Delta B_{\text{aA}} \approx \frac{3S(S+1)}{2g_e} \left(\frac{\Delta g_e}{g_e} \right)^4 \frac{J_{ex}^2}{J_{gr}}, \quad (2.32)$$

für hohe Temperaturen abschätzen [76]. Wobei J_{gr} den Austausch zwischen den Grundzuständen und J_{ex} den Austausch zwischen den angeregten und dem Grundzustand angibt. Für letzteren kann man oft $J_{ex} \approx J_{gr}$ annehmen [77].

Auch im Falle eines indirekten Austausches über dritte Atome in der Verbindung (Superaustausch) kann eine Wechselwirkung zwischen dem Grundzustand und einem angeregtem Zustand des nächsten magnetischen Atoms stattfinden. Dies ist der antisymmetrische anisotrope Austausch, der oft auch als Dzyaloshinsky-Moriya Wechselwirkung (DMW) [78, 77] bezeichnet wird. Der zugehörige Hamiltonoperator ist:

$$\mathcal{H}_{\text{DM}} = \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{D}_{i,j} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j), \quad \mathbf{D}_{i,j} \sim \vec{r}_i \times \vec{r}_j. \quad (2.33)$$

\vec{r}_i und \vec{r}_j zeigen vom jeweiligen Platz der magnetischen Atome zu dem Atom, das den indirekten Austausch vermittelt. Des Weiteren ist die Symmetrie der Austauschpfade von großer Bedeutung, da sich mehrere Pfade gegenseitig aufheben können. Es darf kein Inversionszentrum zwischen den wechselwirkenden Atomen existieren. Der Anteil der DMW an der Linienbreite lässt sich wie folgt abschätzen [79]:

$$\Delta B_{\text{DM}} \approx \frac{\hbar^2}{3g^3\mu_B^3} \left| \frac{\Delta g_e}{g} \right|^2 S(S+1) |J| \cdot f(\theta, \phi). \quad (2.34)$$

Die Funktion $f(\theta, \phi)$ stellt den winkelabhängigen Anteil dar und ist in der Größenordnung von eins, wobei θ und ϕ die Winkel zwischen B_{Res} und $\mathbf{D}_{i,j}$ bezeichnen.

In einigen quasi-2D-Systemen wie K_2MnF_4 und $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{MnCl}_4$ beobachtet man bei hohen Temperaturen ($T \gg J$) ein Minimum in der Winkelabhängigkeit der Linienbreite bei einem sogenannten „magischen Winkel“ von 55° zwischen der Normalen der Ebene und B_{Res} . Außerdem findet man Satellitenlinien bei $B_{\text{Res}}/2$ sowie gaußförmige Abweichungen von der Linienform. Indem man die anisotropen Wechselwirkungen vernachlässigt und nur die Eigenschaften des isotropen Heisenberg austausches (Gl. 2.25) betrachtet, kann man diese Eigenschaften der ESR-Parameter erklären. Die Ursache für diese Phänomene ist das besondere Verhalten der Spinkorrelationsfunktionen in niederdimensionalen Systemen in Kombination mit der durch die geringe Dimensionalität verstärkten Spindiffusion. Allerdings werden durch anisotrope Wechselwirkungen, (z.B. die oben genannten anisotropen Austauschwechselwirkungen oder die Kopplung zwischen den magnetisch aktiven Schichten) Relaxationsprozesse ermöglicht, die diese Auswirkungen überlagern [80].

Für tiefe Temperaturen $T \ll J$ gibt es, abgesehen von den Voraussagen des kritischen Verhaltens an magnetischen Phasenübergängen (siehe Kapitel 2.6), nur

für die antiferromagnetische Spin-1/2 Kette eine auf feldtheoretischen Berechnungen begründete Beschreibung von Oshikawa und Affleck [81]. Sie kommen zu dem Schluss, dass das Temperaturverhalten der ESR-Linienbreite stark von der Art der anisotropen Wechselwirkung abhängt. So wird für die Relaxation via des symmetrisch anisotropen Austausches ein linearer Anstieg der Linienbreite mit steigender Temperatur vorhergesagt. Erfolgt die Relaxation allerdings mittels der DMW, findet man bei tiefen Temperaturen eine Divergenz der Linienbreite, die proportional zu $1/T^2$ ist. Diese Vorhersagen wurden z.B. in $[\text{PM-Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ durch Messungen bestätigt [82].

2.4 ESR an Metallen und Kondogitter Systemen

Die ESR von lokalen Momenten in Metallen ist vor allem durch die Kopplung der lokalen Momente an die Leitungselektronen gekennzeichnet. In Kondo-Gitter Systemen ist diese Kopplung besonders stark und führt zu neuen und unerwarteten Eigenschaften, die neue theoretische Modelle erforderlich machen. Im Folgenden wird ein Überblick „alte und neue“ Modelle der ESR in Metallen und besonders in Kondo-Gitter Systemen vorgestellt.

2.4.1 Auswirkungen der Wechselwirkungen zwischen lokalen Momenten und Leitungselektronen auf die ESR

Die in Metallen vorhandene Austauschwechselwirkung J_{Ss} der lokalen Spins \vec{S} mit den Spins der Leitungselektronen \vec{s} , sowie die Magnetisierung derselben verursacht ein inneres Feld am Ort der Sondenspins. Dies führt zu einer Verschiebung Δg des g -Faktors gegenüber dem Betrag in einer isolierenden Verbindung [83]:

$$\Delta g_{\text{ion}} = J_{Ss} \cdot N(E_F) \quad (2.35)$$

Die Relaxation der Sondenspins erfolgt durch Streuung der Quasiteilchen der Fermiflüssigkeit an diesen, was auch als Korringa-Relaxation bezeichnet wird. Sie ist proportional zu $(J_{Ss}N(E_F))^2$ und führt zu einer linearen Temperaturabhängigkeit der Linienbreite:

$$\Delta B_{\text{Korringa}} = \frac{\pi}{g\mu_B} J_{Ss}^2 \cdot N^2(E_F) \cdot k_B T, \quad (2.36)$$

Ein weiterer Prozess, der aufgrund der relativ geringen Kristallfeldaufspaltung besonders für die ESR an $4f$ -Elementen wichtig ist, ist die Relaxation, die über angeregte Kristallfeldniveaus stattfindet. Im sogenannten Orbachprozess wird durch die Absorption eines Phonons mit der Energie $\Delta_{\text{KF}} - hf_{\text{Mw}}/2$ ein Elektron aus dem oberen Zeeman-Niveau zunächst auf ein höher gelegenes Kristallfeldniveau

angeregt, welches sich bei Δ_{KF} über dem Grundzustand befindet. Danach erfolgt, unter spontaner Emission eines weiteren Phonons mit der Energie $\Delta_{\text{KF}} + hf_{\text{Mw}}/2$, ein Übergang in den Grundzustand. Die resultierende Linienbreite hat eine exponentielle Temperaturabhängigkeit [73]:

$$\Delta B_{\text{Orbach}} \propto \frac{1}{\exp \frac{\Delta_{\text{KF}}}{k_{\text{B}}T} - 1}. \quad (2.37)$$

Damit dieser Prozess stattfinden kann, muss das Phonenspektrum natürlich geeignete Energien um Δ_{KF} enthalten.

2.4.2 ESR in Kondogittersystemen

In keinem der klassischen Kondogittersysteme wie z.B. CeCu_2Si_2 , CeNi_2Ge_2 oder $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ kann man ein ESR-Signal beobachten [84]. Die Abwesenheit einer ESR in diesen Stoffen wurde mit den starken Wechselwirkungen zwischen den Leitungselektronen und den lokalen $4f$ -Momenten begründet. Eine Abschätzung, die auf der Einzelionen-Kondowechselwirkung beruht, lässt eine Linienbreite in der Größenordnung der Kondotemperatur T_{K} erwarten [85, 86]. Damit erhält man z.B. bei $T_{\text{K}} = 10$ K und $g = 2$ eine Linienbreite von $\Delta B \approx 7.5$ T, die in gewöhnlichen ESR-Spektrometern nicht erfasst werden kann. Außerdem sollten die lokalen Momente unterhalb von T_{K} vollkommen von den Leitungselektronen abgeschirmt sein.

Aufgrund dieser Beobachtungen und Voraussagen war es eine große Überraschung, dass man in YbRh_2Si_2 ein schmales ESR-Signal weit unterhalb der Kondotemperatur fand [1]. Seitdem wurde auch in YbIr_2Si_2 [87] sowie in den in dieser Arbeit untersuchten Cer-Kondogittern (siehe Kapitel 3.1 und 3) ein ESR-Signal gefunden.

Im folgenden sollen kurz die Eigenschaften dieser ESR in YbRh_2Si_2 geschildert werden. YbRh_2Si_2 ist ein Schwere-Fermionen System mit einer tetragonalen Kristallstruktur. Aus Messungen der spezifischen Wärme lässt sich eine Einzelionen Kondoskala von 25 K abschätzen. Das System ordnet antiferromagnetisch unterhalb von $T_{\text{N}} = 70$ mK und besitzt dort ein sehr kleines geordnetes Moment. Die antiferromagnetische Ordnung lässt sich mit einem magnetischen Feld von nur 60 mT entlang der Basalebene unterdrücken und man vermutet einen lokalen QKP bei diesem kritischen Feld. YbRh_2Si_2 besitzt eine ausgeprägte magnetische Anisotropie, die sich in vielen Messgrößen widerspiegelt. Außerdem findet man trotz der antiferromagnetischen Ordnung ausgeprägte ferromagnetische Korrelationen [88].

Abb. 2.4 fasst das Verhalten der ESR-Parameter in YbRh_2Si_2 zusammen. Für $T \lesssim 30$ K bis zu den tiefsten erreichbaren Temperaturen (0.6 K) findet man eine wohldefinierte Resonanz, mit einer ausgeprägten Anisotropie des g -Faktors

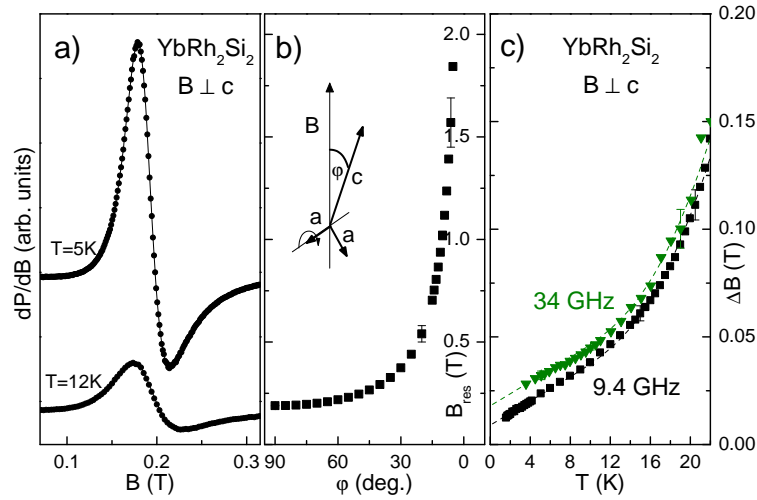


Abb. 2.4 – Zusammenfassung der ESR in YbRh₂Si₂. a) ESR-Spektren bei 9.4 GHz für 12 und 5 K zusammen mit einem Fit nach Gl. 2.12 (durchgezogene Linien) b) Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes B_{Res} bei 5 K. c) Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔB für 34 (grün) und 9.4 GHz (schwarz). (aus [1])

($g_{\parallel}=0.17$, $g_{\perp}=3.56$ bei $T=5$ K). Die Linienbreite nimmt mit steigender Temperatur linear zu, um dann ab ca. 12 K exponentiell anzuwachsen (Abb. 2.4 c). ESR-Messungen bei hohen magnetischen Feldern [89] unter hydrostatischem Druck sowie an Co-dotierten Proben [90] zeigen, wie die ESR-Parameter auf Änderungen der Kondo- und RKKY-Wechselwirkung reagieren. Interessant ist, dass viele Eigenschaften der ESR in YbRh₂Si₂ und auch in den anderen Kondogittern ein Verhalten zeigen, wie man es ähnlich von magnetischen Ionen mit geringer Konzentration in einer metallischen Umgebung erwarten würde. Reduziert man allerdings die Konzentration Yb-Atome in der Verbindung durch La- oder Lu-Dotierung verschwindet das ESR Signal bei ca. 20 % La bzw. 78 % Lu [91]. Dies war ein wichtiger Hinweis auf die Notwendigkeit eines Kondogitters zur Beobachtung eines schmalen ESR-Signals in YbRh₂Si₂.

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Messungen an CeRuPO und CeOsPO konnten zeigen, dass auch ferromagnetische Korrelationen eine entscheidende Rolle bei der Beobachtbarkeit der ESR in diesen System spielen (siehe Kapitel 3.2). Diese Ergebnisse ermöglichten mehrere theoretische Arbeiten, die zu einem besseren Verständnis der ESR in Kondogittersystemen führten. Ausgehend von einem periodischen Andersonmodell beschreiben Abrahams und Wölfle [92, 93] die ESR als Resonanz von schweren Quasiteilchen im Rahmen einer Fermiflüssigkeitstheorie. Schlottmann [94] kommt zu einem ähnlichen Ergebnis, startet allerdings mit einem Kondogitter lokalisierter $4f$ -Momente. Kochelaev *et al.* wählen einen Ansatz mit lokalen Yb-Momenten mit Kondo-Wechselwir-

kung und beschreiben die ESR als gekoppelte Resonanz dieser Momente mit den Leitungselektronen. Trotz der unterschiedlichen Ansätze brauchen alle Theorien einen starken Kondoefekt im Zusammenspiel mit der Gitterkohärenz und ferromagnetischen Korrelationen, damit eine schmale Resonanz resultiert.

ESR im Kondo- und periodischen Andersongittermodell

Hier sollen kurz die Berechnungen von Schlottmann [94] sowie Abrahams und Wölfle (AW)[92, 93] dargestellt werden. Während Schlottmann das Kondogittermodell als Ansatz wählt, benutzen AW ein periodisches Andersongittermodell. Für eine genaue Darstellung dieser beiden Modelle und ihrer Eigenschaften sei auf Referenz [40] verwiesen. Alle Autoren starten zunächst mit einer Berechnung der ESR im Einzelionen-Kondomodell und bestätigen noch einmal die bisher gemachten Annahmen, dass in diesem Fall, als Folge der Hybridisierung der $4f$ -Niveaus, die Linienbreite direkt durch die Kondoenergie bestimmt ist.

AW führen ihr Modell im Kondo-Regime aus ($J \gg J_{krit}$ siehe Kapitel 1.4.2) und modellieren die Spin-Relaxation mit einem zufällig fluktuierenden lokalen Feld. Durch die Coulombwechselwirkung zwischen den $4f$ -Elektronen werden die Parameter des Modells renormalisiert und es wird angenommen, dass sich das renormalisierte f -Niveau im Leitungsband befindet. Die durch die Hybridisierung verursachte Breite des f -Energieniveaus ist, im Vergleich zum Einzelionen-Kondomodell, im Gitterfall durch die kohärente Überlagerung der Beiträge von allen Gitterplätzen, stark reduziert. In der LFF-Theorie werden alle Wechselwirkungen der Elektronen in der sogenannten Fermiflüssigkeitswechselwirkung zusammengefasst und parametrisiert (vgl. Kapitel 1.4.1). Für die ESR ist besonders der räumliche isotrope spin-antisymmetrische Teil dieser Wechselwirkung wichtig [92], welcher nach AW im Gitterfall ferromagnetisch ist, direkt von der renormalisierenden Coulombwechselwirkung abhängt und in einer Verschmälerung des ESR-Signals resultiert. Zusätzliche ferromagnetische oder antiferromagnetische Beiträge zur Fermiflüssigkeitswechselwirkung können durch andere langreichweitige Wechselwirkungen wie z.B. die RKKY-Wechselwirkung kommen und führen nur wenn sie ferromagnetisch sind zu einer weiteren Verschmälerung. Ist die RKKY-Wechselwirkung aber antiferromagnetisch wird die Verschmälerung durch die LFF-Wechselwirkung aufgehoben.

Als Resultat sind die Resonanzfrequenz f_{Res} und die Linienbreite direkt von der renormalisierten Masse und dem sogenannten Wilson-Verhältnis $R_W = \chi_0/\gamma_0$ abhängig [93]:

$$\begin{aligned} f_{Res} &\cong f_{4f} - \frac{m_e}{m^*} \cdot (f_{4f} - f_{ce}), \\ \Gamma_{Spin} &= A \cdot \Gamma_{Scat}(T) \frac{1}{R_W} + \Gamma_{ce} \frac{m_e}{m^*} \frac{1}{R_W}, \end{aligned} \quad (2.38)$$

wobei $A\Gamma_{\text{scat}}(T)$ der Beitrag der Quasiteilchenstreuung, Γ_{ce} die Spin-Gitter-Relaxationrate der Leitungselektronen, f_{ce} und f_{4f} die Resonanzfrequenzen der Leitungselektronen bzw. $4f$ -Momente sind. Die Quasiteilchen an der Fermioberfläche haben demnach hauptsächlich $4f$ -Charakter mit einem kleinen Anteil (m_e/m^*) von Leitungselektronen und nur diese spüren eine Spin-Gitterrelaxation. Deshalb ist die gesamte Spinrelaxation nur ein Bruchteil (m_e/m^*) der Spin-Gitterrelaxation. Durch eine Ergänzung der Fermiflüssigkeitswechselwirkung mit einem winkelabhängigen Teil, der die tetragonale Symmetrie in YbRh_2Si_2 widerspiegelt, sowie durch Auswertung und Anwendung der gemessenen Wärmekapazität und Suszeptibilität, lässt sich in weiten Bereichen des Phasendiagramms mit LFF-Grundzustand die Anisotropie und das Verhalten der ESR von YbRh_2Si_2 beschreiben [93].

Schlottmann kommt qualitativ zu den selben Ergebnissen, macht aber keine quantitativen Aussagen. Er betont, dass im Fall von antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den $4f$ -Momenten im Kondogitter die Linienbreite einen Wert in der Größenordnung von T_K einnimmt, und es nur im Fall von ferromagnetischen Korrelationen, auch wenn diese nur kurzreichweitig sind, zu einer starken Verschmälerung des ESR-Signals kommt. Außerdem betont er, dass es allein anhand der ESR nicht möglich ist, zwischen einer Resonanz von lokalen Momenten und schweren Leitungselektronen zu unterscheiden [94].

ESR im Kondogitter als kollektive Relaxationsmode

Kochelaev *et al.* [86] beschreiben die ESR in YbRh_2Si_2 als Resonanz einer kollektiven Spin-Mode, welche sich aus den quasilokalen $4f$ -Momenten und den Leitungselektronen aus einem Leitungsband mit großer Bandbreite zusammensetzt. Der benutzte Hamiltonoperator enthält die kinetische Energie der Leitungselektronen, die Zeemanaufspaltung, die Kondowechselwirkung zwischen den Yb^{3+} -Ionen und den Leitungselektronen sowie die RKKY-Wechselwirkung. Die Autoren berechnen die ESR durch ein gekoppeltes Gleichungssystem aus Bewegungsgleichungen der magnetischen Momente der Yb^{3+} -Ionen und der Leitungselektronen (ähnlich den Bloch-Gleichungen Gl. 2.6³). Die im Folgenden dargestellten Relaxationsraten sind die Koeffizienten dieses Gleichungssystems.

Die Kondowechselwirkung verursacht eine Relaxation der $4f$ -Momente zu den Leitungselektronen. Dies führt mit Hilfe einer Störungsrechnung 2. Ordnung zur sogenannten Korringa-Linienbreite Gl. 2.36. Für die Kondowechselwirkung bei tiefen Temperaturen kann aber eine Störungsrechnung nicht zum Erfolg führen, da die Wechselwirkung zu stark ist, um sie als Störung zu behandeln. Aus diesem Grund muss man diese renormalisieren. Kochelaev *et al.* nutzen dafür das

³Genau genommen handelt es sich um eine Variante der Bloch-Hasegawa Gleichungen [83, 95]

sogenannte „Poor Man’s scaling“ nach P.W. Anderson [96]. Die renormalisierte Korringarelaxationsrate lautet dann mit der Kondowechselwirkung J_K :

$$\begin{aligned}\Gamma_{ss} &= \frac{\pi}{\hbar} (NJ_K)^2 (g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) k_B T \left(\cot^2 \varphi + \frac{3}{4} \right); \\ \varphi &= NJ_K \sqrt{g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2} \ln \left(\frac{T}{T_{\text{GK}}} \right).\end{aligned}\quad (2.39)$$

Durch die Renormalisierung wird eine neue Energieskala T_{GK}^4 eingeführt, welche sich mit der Bandbreite des Leitungsbandes $W = 1/N$ zu

$$T_{\text{GK}} = W \exp \left[-\frac{1}{NJ_K \sqrt{g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2}} \arccot \left(\frac{g_{\parallel}}{\sqrt{g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2}} \right) \right] \quad (2.40)$$

ergibt. Die Relaxationsrate der Leitungselektronen zu den Yb^{3+} -Momenten $\Gamma_{\sigma\sigma}$ ergibt sich aus einer analogen Rechnung und man findet folgendes Verhältnis zu Γ_{ss} :

$$\frac{\Gamma_{ss}}{\Gamma_{\sigma\sigma}} = 2Nk_B (T + \Theta_W^{\perp}) \frac{g_{\sigma}}{g_{\perp}}, \quad (2.41)$$

wobei Θ_W^{\perp} die Weisstemperatur [47] und g_{σ} den g -Faktor der Leitungselektronen bezeichnet. Dieses vorläufige Ergebnis bestätigt wieder die große ESR Linienbreite im Einzelionenkonddo-Fall. Um nun die ESR im Kondogitter zu berechnen, muss man die gekoppelten Bewegungsgleichungen der magnetischen Momente der $4f$ - und Leitungselektronen bestimmen. Diese Kopplung wird durch zwei weitere Relaxationsraten beschrieben: $\Gamma_{\sigma s}$ und $\Gamma_{s\sigma}$:

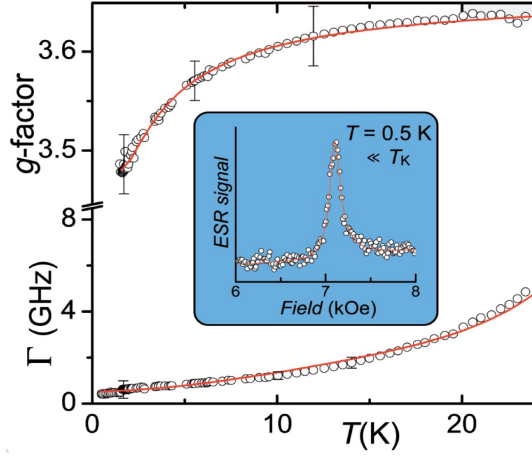
$$\Gamma_{\sigma s} = \frac{\pi}{4\hbar} (NJ_K)^2 (g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) k_B T \frac{1}{\sin^2(\varphi/2)}. \quad (2.42)$$

$\Gamma_{s\sigma}$ wird analog zu Gl. 2.41 bestimmt. Weiter muss die Relaxation der Yb^{3+} -Momente und der Leitungselektronen an das Gitter Γ_{sL} und $\Gamma_{\sigma L}$ berücksichtigt werden. Die Relaxationsrate der kollektiven Resonanz Γ_{koll} berechnet sich dann zu:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{koll}} &= \Gamma_{sL} + \Gamma_{ss}^{\text{eff}} + \Gamma_{\sigma L}^{\text{eff}} + B^2 F(T); \\ \Gamma_{ss}^{\text{eff}} &= \Gamma_{ss} - \frac{\Gamma_{\sigma s} \Gamma_{s\sigma}}{\Gamma_{\sigma\sigma}}; \\ \Gamma_{\sigma L}^{\text{eff}} &= \Gamma_{\sigma L} \left(\frac{\Gamma_{\sigma s} \Gamma_{s\sigma}}{\Gamma_{\sigma\sigma}^2} \right).\end{aligned}\quad (2.43)$$

⁴ T_{GK} ist die charakteristische Temperatur des Grundzustands-Kramers-Dubletts.

Abb. 2.5 – g -Faktor und Linienbreite von YbRh_2Si_2 zusammen mit Anpassungen die auf Gl. 2.44 beruhen. Das Inset zeigt das ESR-Spektrum von YbRh_2Si_2 bei 0.5 K. (aus [97])



Mit den effektiven Raten $\Gamma_{\text{ss}}^{\text{eff}}$ und $\Gamma_{\sigma\text{L}}^{\text{eff}}$ für $\varphi < 1$:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{ss}}^{\text{eff}}(\varphi < 1) &= \frac{\pi}{8} (N J_K)^4 (g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2)^2 k_B T \ln^2 \left(\frac{T}{T_{\text{GK}}} \right), \\ \Gamma_{\sigma\text{L}}^{\text{eff}}(\varphi < 1) &= 2Nk_B (T + \Theta_{\text{W}}^{\perp}) \frac{g_{\sigma}}{g_{\perp}} \Gamma_{\sigma\text{L}}.\end{aligned}\quad (2.44)$$

Die divergenten Anteile der Relaxationsraten heben sich gegenseitig auf, womit die effektive Korringarate $\Gamma_{\text{ss}}^{\text{eff}}$ stark unterdrückt wird und für $T \rightarrow T_{\text{GK}}$ gegen 0 geht. Gleiches gilt auch für die Spin-Gitter-Relaxation der Leitungselektronen $\Gamma_{\sigma\text{L}}^{\text{eff}}$, welche nun ein ähnliches Temperaturverhalten wie die Korringarelation hat. Die Rate Γ_{sL} wird durch den in Gl. 2.37 beschriebenen Orbachprozess bestimmt.

Eine weitere Verschmälerung des ESR-Signals wird durch den von der RKKY-Wechselwirkung verursachten Austausch zwischen den $4f$ -Momenten erreicht. Diese Austauschverschmälerung wirkt nach dem selben Prinzip, wie es bereits als „motional narrowing“ in Kapitel 2.1.4 beschrieben wurde. Die Diffusion der f -Elektronen im Kondogitter ist aber nur im Fall ferromagnetischer Wechselwirkungen möglich. Im antiferromagnetischen Fall ist der Energieaufwand zu groß, da hier die Diffusion einen Spin-Flip voraussetzt. Ein Fit der experimentellen Linienbreite von YbRh_2Si_2 mit den Ergebnissen erreicht eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Abb. 2.5).

Ähnlich wie bei der Relaxationsrate heben sich auch die divergierenden Beiträge zur Resonanzfrequenz der kollektiven Mode gegenseitig auf. Durch die RKKY-Wechselwirkung wird ein zusätzliches Feld erzeugt, welches nach der Renormalisierung zu einem logarithmischen Term in der Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz der kollektiven Mode führt. Das Temperaturverhalten des g -Faktors wird damit gut wiedergegeben (siehe Abb. 2.5). Für die Energieskala T_{GK} findet man durch Fits $T_{\text{GK}} = 0.36$ K. Die Autoren machen aber keine Aussagen über das Verhältnis von T_{GK} zu anderen Größen in YbRh_2Si_2 . Es könnte

allerdings ein Zusammenhang mit der von Hackl und Vojta [98], im Rahmen ihres alternativen Modells zur Fermiflächenrekonstruktion in YbRh_2Si_2 , eingeführten effektiven Bandbreite bestehen. Diese Vermutung muss aber noch durch weitere theoretische Arbeiten bestätigt werden.

2.5 Leitungselektronenspinresonanz

Als Leitungselektronenspinresonanz (LESR) bezeichnet man die ESR der Ladungsträger eines Metalls. Sie wurde erstmals von Griswold *et al.* an Natrium nachgewiesen [99]. Anders als bei der Resonanz an lokalen Momenten können sich die Leitungselektronen während des Resonanzexperiments über weite Strecken in der Probe bewegen. Diese Diffusion hat, neben den Auswirkungen des Skineffektes, einen starken Einfluss auf die Linienform, die sich von der in Gl. 2.12 vorgegebenen deutlich unterscheiden kann [64, 65]. Die Relaxation der Leitungselektronen in einem einfachen Metall ist vor allem von der Spin-Bahn-Kopplung abhängig und wird in der sogenannten Elliot-Yafet (EY) Theorie beschrieben [2, 3].

In diesem Kapitel werden die Besonderheiten der LESR erläutert und die wichtigsten Theorien für dieses Teilgebiet der ESR dargestellt. Angefangen wird mit den Auswirkungen der Diffusion auf die Linienform, um im Anschluss daran die EY-Theorie sowie ihre Verallgemeinerung vorzustellen.

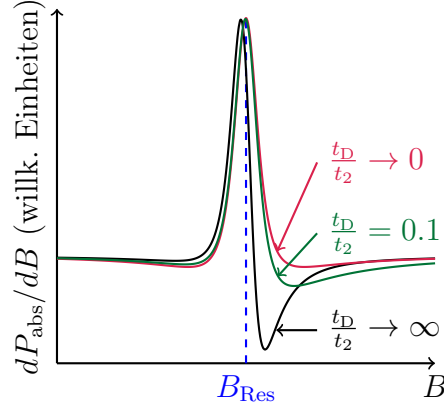
2.5.1 Linienform in der LESR

In seinen Berechnungen behandelt Dyson [64] die Leitungselektronen und ihr magnetisches Moment als frei bewegliche Teilchen bzw. Momente. Diese Vereinfachung ist notwendig, um die Berechnungen des Diffusionseffektes überhaupt ausführen zu können.

Dysons' Resultate zeigen, dass der charakteristische Effekt der Elektronenbewegung eine Änderung der Linienform ist. Eine Linienverbreiterung allein durch die Diffusion der Elektronen ist nur bei sehr dünnen Proben beobachtbar, da hier die Relaxation über unelastische Streuung an der Oberfläche des Metalls überwiegt. Des Weiteren zeigt es sich, dass die Ergebnisse nicht von der Form der Probe abhängen. Feher und Kip zeigten die gute Übereinstimmung von Dysons Theorie mit dem experimentellen Daten von einigen Alkali- und Übergangsmetallen [65].

Der wichtigste Parameter, der eine Auswirkung auf die Linienform hat, ist das Verhältnis zwischen der Spin-Relaxationszeit t_2 und der Zeit, die ein Elektron braucht um die Eindringtiefe der Mikrowelle zu durchqueren: die Diffusionszeit t_D . Außerdem ist auch der Vergleich zur Zeit t_T , die ein Leitungselektron braucht um die gesamte Probe zu durchqueren, wichtig [65]. Der einfachste Fall ergibt sich für $t_T \ll t_D$ und man findet hierfür eine symmetrische Lorentzlinie (Gl. 2.12 mit $\alpha=0$). Allerdings sind die meisten Proben bei der LESR aber so groß, dass

Abb. 2.6 – Die erste Ableitung nach dem magnetischen Feld B von Gl. 2.45 für $t_D/t_2 \rightarrow \infty$ und 0, sowie $t_D/t_2 = 0.1$. (nach [65])



$t_T \gg t_D$ und $t_T \gg t_2$ ist. Für diesem Fall ergibt sich die absorbierte Leistung zu [65]:

$$\begin{aligned}
 P_{\text{abs}} = & -\frac{1}{8} b^2 t_D V_{\text{Skin}} \chi \omega_0^2 \left(\frac{(R^4 (x^2 - 1) - 2R^2 x + 1) \left(R^2 (x + 1) + \frac{2\zeta}{R\sqrt{x^2+1}} - 3 \right)}{(R^4 + (R^2 x - 1)^2)^2} \right. \\
 & \left. + \frac{(2R^2 - 2R^4 x) \left(R^2 (x - 1) + \frac{2\kappa}{R\sqrt{x^2+1}} - 3 \right)}{(R^4 + (R^2 x - 1)^2)^2} \right) \\
 R = & \sqrt{\frac{t_D}{t_2}}, \quad x = \frac{B - B_{\text{Res}}}{\Delta B} \\
 \zeta = & \text{sign}(x) \sqrt{\sqrt{1+x^2} - 1}, \quad \kappa = \sqrt{\sqrt{1+x^2} + 1}.
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

Der Einfachheit halber ist hier nicht wie in Gl. 2.12 die Ableitung dP_{abs}/dB wiedergegeben und es wurde auf die Gegenresonanz verzichtet. V_{Skin} bezeichnet das von der Mikrowelle durchdrungene Volumen der Probe und $\omega_0 = 2\pi f_{\text{Res}}$. In Abb. 2.6 ist die Ableitung von Gl. 2.45 und damit die experimentell zu erwartende Linienform für drei verschiedene Verhältnisse von t_D/t_2 gezeichnet. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 angedeutet, findet man für den Grenzfall $t_D/t_2 \rightarrow \infty$ die selbe Linienform wie in Gl. 2.12 mit $\alpha=1$, welche man auch für die ESR an lokalen Momenten erwartet. Da in vielen Fällen t_D wesentlich größer ist als t_2 , ist eine Aussage, ob die Leitungselektronen oder magnetische Ionen die ESR verursachen, allein anhand der Linienform nicht möglich. Es müssen weitere Parameter und Eigenschaften der Probe hinzugenommen werden um dies zu entscheiden.

2.5.2 Elliot-Yafet Theorie und ihre Verallgemeinerung

Durch die Spin-Bahnkopplung werden dem Leitungsband besetzte und unbesetzte Bänder in seiner Nähe beigemischt. Das führt dazu, dass der Spinanteil der Leitungselektronenwellenfunktion eine Mischung aus beiden Spinrichtungen ist, wodurch die unelastische Streuung an Phononen und Verunreinigungen die Spin-Gitter Relaxation der LESR dominiert. Elliot [2] und Yafet [3] behandelten diesen Effekt mit Hilfe der Störungstheorie und konnten damit die Relaxation und die g -Verschiebung der Leitungselektronen in vielen Metallen beschreiben.

Der g -Faktor hängt in der EY-Theorie von der Richtung des Resonanzfeldes im Vergleich zur Gitterstruktur und vom Wellenvektor des Elektrons \vec{k} ab. Durch die, im Vergleich zu f_{Res} , häufigen Streuprozesse in Metallen misst die LESR eine gemittelte g -Verschiebung [2]:

$$\Delta g_e = \beta_1 \left(\frac{L}{\Delta E} \right). \quad (2.46)$$

β_1 ist eine von der Bandstruktur abhängige Konstante, ΔE der Abstand zwischen dem Leitungsband sowie dem durch die Spin-Bahnkopplung beigemischten Band und L bezeichnet das Matrixelement der Spin-Bahnkopplung. Die Spin-Gitter Relaxation ist proportional zur Streurrate der Leitungselektronen und ergibt sich zu:

$$\frac{1}{t_1} = \beta_2 \left(\frac{L}{\Delta E} \right)^2 \frac{1}{\tau}. \quad (2.47)$$

β_2 ist wieder eine Konstante, die von der Bandstruktur abhängt. Aus Gl. 2.47 folgt, dass die Linienbreite der LESR direkt proportional zum elektrischen Widerstand der Probe ($\Delta B \propto \rho$) ist und damit das gleiche Temperaturverhalten zeigt. Die EY-Theorie kann die Eigenschaften der LESR in vielen Metallen und Halbleitern wie Kupfer, Natrium oder Silizium beschreiben [3, 100, 101].

In Metallen mit starken Wechselwirkungen wie z.B. in den fast oder schwach magnetischen Verbindungen ZrZn_2 und TiBe_2 findet man mit der EY-Theorie nur eine qualitative Übereinstimmung mit der experimentellen Linienbreite. So ist der aus Gl. 2.47 berechnete Wert für ZrZn_2 50 mal und für TiBe_2 120 mal größer als der gemessene [102]. Der Grund für diese Diskrepanz ist das starke Molekularfeld in diesen Systemen, welches die Relaxation behindert. Korrigiert man die Linienbreite um den Faktor der Stoner-Verstärkung (siehe Kapitel 1.5.1), findet man eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment [103, 102].

Es gibt aber auch Metalle, die eine deutliche Abweichung von den Vorhersagen der EY-Theorie zeigen. So ist die Linienbreite der LESR in MgB_2 , K_3C_{60} und Rb_3C_{60} nicht mehr proportional zum elektrischen Widerstand [4, 5]. Um die Ursache für dieses Verhalten zu verstehen, muss man die Bandstruktur und die Stärke der Elektron-Phononkopplung in diesen Verbindungen genauer betrachten. In typischen Metallen, für die die EY-Theorie entwickelt wurde, ist der Abstand der

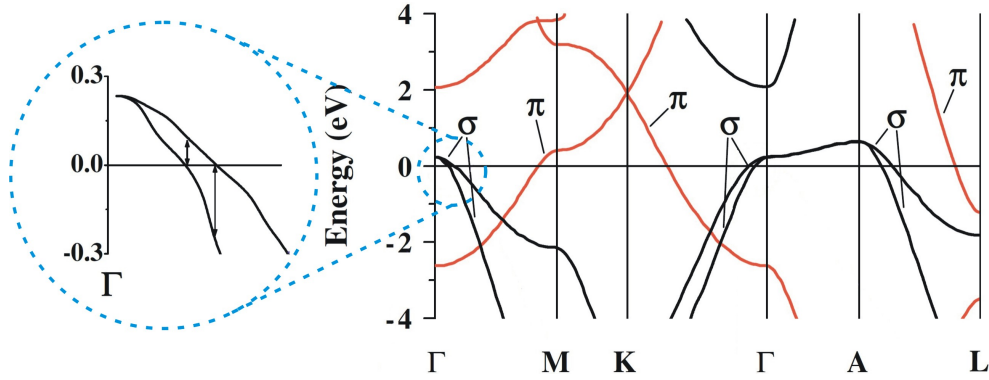


Abb. 2.7 – Ausschnitt der Bandstruktur um die Fermienergie ($E_F=0$ eV) von MgB_2 . Die rot gekennzeichneten Bänder haben ihren Ursprung in Bor π -Bindungen, die schwarzen in den σ -Bindungen. Auf der linken Seite ist die Region um den Γ -Punkt vergrößert dargestellt um die Aufspaltung der σ -Bänder an dieser Stelle zu verdeutlichen. (aus [4])

durch die Spin-Bahnkopplung gemischten Bänder in der Größenordnung $\Delta E \approx 10$ eV. Das ist deutlich größer als die Energieskala der Quasiteilchenstreuung in diesen Stoffen $\hbar/\tau \approx 6$ meV.

In MgB_2 sind beide Größenordnungen aber aufgrund der speziellen Bandstruktur vergleichbar. Um diesen Sachverhalt besser zu verstehen, wurde die Bandstruktur von MgB_2 in Abb. 2.7 aus Referenz [4] übernommen. Man sieht, dass jeweils zwei Bänder, die ihren Ursprung in den Bor π - (rot) und σ -Bindungen (schwarz) haben, die Fermienergie kreuzen. Interessant sind hier vor allem die σ -Bänder, die nahe den Γ - und A -Punkten der Brillouinzone eine kleine Aufspaltung $\Delta E \approx 0.2$ eV zeigen (siehe linker Teil von Abb. 2.7). Die Pfeile in Abb. 2.7 zeigen eine mögliche Mischung der Bänder durch die Spin-Bahnkopplung. Damit ist also in MgB_2 $\Delta E \approx \hbar/\tau$ und eine störungstheoretische Behandlung, wie sie von Elliot und Yafet für das Problem durchgeführt wurde, nicht mehr möglich [4].

Um das Temperaturverhalten der LESR in MgB_2 dennoch zu beschreiben, machten Simon *et al.* einen neuen Ansatz [4]. Sie starteten mit dem selben Hamiltonoperator wie Elliot und Yafet, benutzten aber die Mori-Kawasaki Formel [104], um die Spin-Gitter Relaxationszeit zu berechnen:

$$\frac{1}{t_1} = \left\langle \frac{L_z^2(k_F) + 2 |L_{\downarrow,\uparrow}(k_F)|}{\hbar^2} \frac{\tau}{1 + (\tau \Delta E(k)/\hbar)^2} \right\rangle_{\text{FS}}, \quad (2.48)$$

wobei $\langle \dots \rangle_{\text{FS}}$ eine Mittlung über die gesamte Fermifläche bedeutet. $L_z = L_{\uparrow,\uparrow} - L_{\downarrow,\downarrow}$ und $L_{\downarrow,\uparrow}$ sind die verschiedenen Matrixelemente der Spin-Bahnkopplung. Benutzt man effektive Werte für den Bandabstand ΔE_{eff} und die Spin-Bahnkopplung L_{eff} vereinfacht sich Gl. 2.48 zu:

$$\frac{1}{t_1} = \frac{L_{\text{eff}}^2}{\hbar^2} \frac{\tau}{1 + (\tau \Delta E_{\text{eff}}/\hbar)^2}. \quad (2.49)$$

Für $\tau\Delta E_{\text{eff}}/\hbar \gg 1$ liefert Gl. 2.49 das Elliot-Verhältnis aus Gl. 2.47. Ist allerdings $\tau\Delta E_{\text{eff}}/\hbar \leq 1$ findet man eine kleiner werdende Spin-Gitter Relaxationsrate für eine steigende Streurrate der Leitungselektronen. Die Verschiebung des g -Faktors ergibt sich für $2\pi k_B T \lesssim \hbar/\tau$ [5]:

$$\Delta g = \left\langle \frac{2L_z\Delta E}{\Delta E^2 + (\hbar/\tau)^2} \right\rangle_{\text{FS}}. \quad (2.50)$$

Unter der Annahme eines isotropen Bandabstandes ist das verallgemeinerte Elliot-Verhältnis dann:

$$\frac{1}{t_1} = \alpha \Delta g^2 \frac{1}{\tau} \left(1 + \frac{\hbar^2}{\tau^2 \Delta E^2} \right). \quad (2.51)$$

2.6 ESR an magnetischen Phasenübergängen

Ein magnetischer Phasenübergang beeinflusst die Parameter der ESR hauptsächlich auf zwei Arten. Die kritischen Fluktuationen führen zu einer Unterdrückung der Austauschverschmälerung und damit zu einer Verbreiterung, die die Linienbreite in der Nähe von T_{krit} dominiert. Des Weiteren erzeugen die sich verstärkenden inneren Felder eine starke Verschiebung des g -Faktors.

In der Regel lässt sich ΔB in der Nähe von T_{krit} mit einem Potenzgesetz beschreiben:

$$\Delta B(T) = K\Theta^{-p} + \Delta B_0(T). \quad (2.52)$$

K ist eine temperaturunabhängige Konstante und $\Delta B_0(T)$ bezeichnet den Beitrag zur Linienbreite, der nicht von den kritischen Fluktuationen herrührt. Wie bereits in Kapitel 1.2 beschrieben, hängen die Fluktuationen nicht von mikroskopischen Details ab und werden vor allem von der Dimensionalität des Systems bestimmt. Tab. 2.1 zeigt die für die ESR-Linienbreite erwarteten Exponenten für die verschiedenen Modellsysteme an.

Wie bereits mehrfach erwähnt, sind in realen Verbindungen immer Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Schichten vorhanden, die dazu führen, dass das System einen 3- D -Phasenübergang durchläuft. Als eine Folge davon wird auch das kritische Verhalten beeinflusst und man kann nahe T_{krit} z.B. mehrere Bereiche mit unterschiedlichen Potenzgesetzen beobachten. In K_2MnF_4 ändert sich p z.B. von 2.5 bis 0.6 [80]. Auch ist es möglich, dass anstelle des Potenzgesetzes eine exponentielle Divergenz tritt: Chakravarty [105] und Lazuta [106] berechneten die Linienbreite für den Hochtemperatursupraleiter La_2CuO_4 und benutzten dafür das Modell eines isotropen zweidimensionalen $S = 1/2$ Heisenberg-Antiferromagneten auf dem Quadratgitter mit einer schwachen Kopplung zwischen den Schichten. Nach Lazuta setzt sich die Relaxationrate Γ_{Spin} in diesem Fall aus verschiedenen

Tabelle 2.1 – Theoretische kritische Exponenten der ESR-Linienbreite für die verschiedenen magnetischen Modellsysteme. Für die Berechnung der 2-*D*-Modelle wurde $T_{\text{krit}} \neq 0$ angenommen. (aus [80], Tab. 1)

	Modell	kritischer Exponent p
FM	3- <i>D</i> Heisenberg	1
	3- <i>D</i> Ising	$3.1^b \ 0.6^b$
	2- <i>D</i> Heisenberg	- ^a
	2- <i>D</i> Ising	$5.3^b \ 1.3^b$
AFM	3- <i>D</i> Heisenberg	1.7
	3- <i>D</i> Ising	1.8
	2- <i>D</i> Heisenberg	2.6
	2- <i>D</i> Ising	3.3

^a Es ist nicht möglich eine genaue Abschätzung des Exponenten für dieses System zu finden, und es existieren auch Zweifel ob dafür überhaupt ein Potenzgesetz existiert [80].

^b Der linke Wert ist für die Orientierung von B senkrecht zur leichten Achse, der rechte für B parallel zur leichten Achse.

Beiträgen zusammen. Γ^{An} bezeichnet den Anteil der durch die symmetrisch-anisotrope Wechselwirkung (Gl. 2.31) und Γ^{DM} der durch die DMW (Gl. 2.33) hervorgerufenen Relaxation:

$$\Gamma_{\text{Spin}} = \Gamma^{DM} + \Gamma^{An} \quad (2.53)$$

$$\Gamma^{DM} = K_{DM} \cdot \left(\frac{\xi}{a}\right) \frac{k_B T^{3/2}}{(1 + k_B T / 2\pi \rho_s)^2} \quad (2.54)$$

$$\Gamma^{An} = K_{An} \cdot \left(\frac{\xi}{a}\right)^3 \frac{(k_B T / 2\pi \rho_s)^{5/2}}{(1 + k_B T / 2\pi \rho_s)^4} \quad (2.55)$$

$$\frac{\xi}{a} \propto \frac{\exp(2\pi \rho_s / k_B T)}{1 + k_B T / 2\pi \rho_s}.$$

$\rho_s = kJ$ bezeichnet die sogenannte Spinsteifigkeit. k und K_{An} sind Parameter. ξ/a ist das Verhältnis der antiferromagnetischen Korrelationslänge zum Abstand der Spins. K_{DM} ist das Produkt aus einem Renormalisierungsfaktor und dem Verhältnis zwischen der Austauschwechselwirkung und ihrem antisymmetrischen Anteil.

Während die Frage, ob J ferromagnetisch oder antiferromagnetisch ist, bei hohen Temperaturen keine Rolle spielt, zeigt sich der Einfluss der kritischen Fluktuationen auf die ESR Linienbreite in beiden Fällen sehr unterschiedlich. Im

ferromagnetischen Fall zeigt die Linienbreite direkt die langreichweitigen ($\vec{q}=0$) Fluktuationen des Ordnungsparameters. Gleichzeitig werden diese aber auch durch das angelegte Magnetfeld unterdrückt und man beobachtet eine deutliche Abhängigkeit der Divergenz von f_{Res} . Dieser Effekt ist z.B. sehr gut für CdCr_2Se_4 dargestellt worden [107]. Im antiferromagnetischen Fall werden die langreichweitigen Fluktuationen verschwinden und die Relaxation wird durch Fluktuationen mit einem \vec{q} -Vektor, der gleich dem magnetischen Ordnungsvektor \vec{Q}_{AFM} des Antiferromagnetismus ist, dominiert. Da das Magnetfeld nicht mehr direkt an den Ordnungsparameter koppelt, beobachtet man auch keine Feldabhängigkeit der Divergenz [80].

In einigen niederdimensionalen Antiferromagneten existiert zusätzlich zum antiferromagnetischen Phasenübergang auch ein Kosterlitz-Thouless Übergang (siehe z.B. [108]). Die Bewegung der damit verbundenen Vortices (siehe Kapitel 1.3.1) bestimmt dann die Divergenz der ESR-Linienbreite am Übergang. Sie bewirkt Umklappprozesse in der xy -Ebene, was zu einer Dekorrelation der Spins führt und eine Linienverbreiterung erzeugt. Die Divergenz der Linienbreite ist dann proportional zur Korrelationslänge der Vortices ξ_{KT} (siehe Gl. 1.13) und es ergibt sich unter Vernachlässigung der Vortexgeschwindigkeit [20]:

$$\Delta B_{KT} \approx \exp \left(\frac{3b}{\sqrt{\frac{T}{T_{KT}} - 1}} \right). \quad (2.56)$$

Kommen wir nun noch einmal zum Einfluss der internen Felder zurück, die besonders in Ferromagneten einen großen Einfluss auf die ESR haben. Hier sorgen vor allem der Demagnetisierungseffekt und die Anisotropieenergie für eine starke Verschiebung des ESR-Spektrums. Ersterer wird von magnetischen Momenten an der Oberfläche der Probe erzeugt, da diese aufgrund von Oberflächeneffekten nicht an der ferromagnetischen Ordnung „teilnehmen“. Das damit verbundene Feld ergibt sich aus $\mathcal{N} \cdot M$. Der Demagnetisierungsfaktor \mathcal{N} hängt dabei stark von der Probenform und der Orientierung des Magnetfeldes zu den Symmetrieachsen der Probenform ab. Er kann Werte zwischen 0 und 1 einnehmen. Die Anisotropieenergie eines Ferromagneten geht in das Anisotropiefeld B_A ein und hängt von der Orientierung des Magnetfeldes zur Achse der leichten Magnetisierung ab. Beachtet man die beiden genannten Effekte, so ändert sich die Resonanzbedingung der ESR für eine plättchenförmige, ferromagnetische Probe mit B_{Res} senkrecht zur Plattenebene und parallel zur leichten Achse bei T_C zu [109]:

$$hf_{\text{Res}} = g\mu_B [B_{\text{Res}} - \mathcal{N} \cdot M(B, T) + B_A(T)]. \quad (2.57)$$

Eine genaue und temperaturabhängige Bestimmung des Anisotropiefeldes ist nur für wenige Fälle wie z.B. bei dünnen ferromagnetischen Schichten möglich [110]. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, den intrinsischen g -Faktor unterhalb von T_C zu bestimmen.

3 ESR in den Kondo-Gitter Systemen CeTPO ($T=\text{Ru, Os}$) und in $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$

In der Gruppe der Cer-Metall-Oxypniktide und ihren verwandten Verbindungen lässt sich eine Vielzahl interessanter physikalischer Effekte beobachten. So findet man z.B. ferromagnetische Kondogitter, Schwere-Fermionen-Verhalten und Supraleitung, um hier nur einige zu nennen. Besondere Aufmerksamkeit erlangte die Entdeckung der Supraleitung in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [111].

Die Untersuchung der ESR in den homologen Verbindungen CeRuPO und CeOsPO konnte das Verständnis der ESR in Kondogittern entschieden voranbringen. Auch die Tatsache, dass überhaupt ein ESR-Signal in den untersuchten metallischen Ce-Verbindungen zu finden ist, sollte betont werden, denn dies ist eine seltene Beobachtung. Bisher sind in der Literatur nur zwei weitere Beispiele dokumentiert: CeP [112] und CeB_6 [113].

In diesem Abschnitt werden die ESR Messungen an den Cer-Übergangsmetall-Oxypniktiden CeTPO ($T=\text{Ru, Os}$) und der Dotierungsreihe $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ vorgestellt. Die untersuchten Proben wurden von Cornelius Krellner [114] und Anton Jesche [115] im Rahmen ihrer Doktorarbeiten am MPI für Chemische Physik Fester Stoffe (MPI CPfS) hergestellt. Nach einer Einführung in die allgemeinen Aspekte der untersuchten Stoffe werden die Ergebnisse der ESR-Untersuchungen dargelegt und zusammengefasst.

3.1 Die Eigenschaften von CeTPO ($T=\text{Ru, Os}$) & $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$

Alle in dieser Arbeit untersuchten Cer-Metall-Oxypniktide besitzen die selbe Kristallstruktur vom ZrCuSiAs -Typ ($P4/nmm$), (siehe Abb. 3.1). Diese zeigt eine ausgeprägte Zweidimensionalität, da sich Ebenen von OCe_4 -Tetraedern mit Ebenen aus T(As, P)_4 -Tetraedern ($T=\text{Ru, Os, Fe}$) entlang der c -Achse abwechseln. Die Ce bzw. As und P Atome bilden also Doppelschichten mit O bzw. Fe, Ru oder Os als „Füllung“.

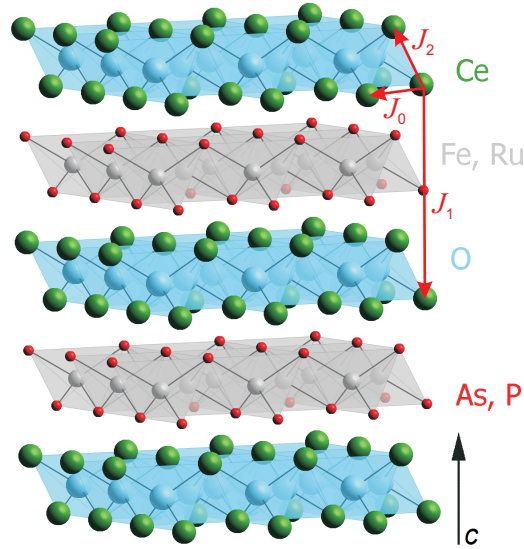


Abb. 3.1 – Die tetragonale ZrCuSiAs -Kristallstruktur ($P4/nmm$) der untersuchten Cer-Verbindungen. Entlang der kristallografischen c -Achsen wechseln sich Ebenen von OCe_4 -Tetraedern mit Ebenen T(As, P)_4 -Tetraedern ab. Die Pfeile veranschaulichen die Austauschwechselwirkungen zwischen den Ce-Atomen.

Den Magnetismus in diesen Systemen kann man mit den Austauschwechselwirkungen zwischen den Ce-Atomen in einem einfachen Modell mit drei Austauschkonstanten $J_{0,1,2}$ betrachten (siehe Abb. 3.1) [114]. J_0 bezeichnet den Austausch innerhalb einer Ce-Ebene (übernächste Nachbarn ÜNN), J_2 den Austausch zur nächsten Ce-Ebene was dem nächsten Nachbarn (NN) entspricht. J_1 ist der Austausch über eine T(As, P)_4 -Ebene zur nächsten Ce-Ebene. Die unterschiedlichen „Füllatome“ zwischen den Ce-Atomen bestimmen in diesem einfachen Bild das Vorzeichen und die Stärke der Austauschwechselwirkungen und resultieren in sehr unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen.

Im Folgenden werden die magnetischen und thermodynamischen Eigenschaften, der in dieser Arbeit untersuchten Ce-Verbindungen, beschrieben.

3.1.1 Das ferromagnetische Kondogitter CeRuPO

CeRuPO zeigt ferromagnetische Ordnung unterhalb von $T_C = 15 \text{ K}$ ¹, was vor allem am starken Anstieg der Suszeptibilität bei T_C und der Hysterese der Magnetisierung deutlich wird. Abb. 3.2 zeigt die Feldabhängigkeit der Magnetisierung eines

¹Polykristallines CeRuPO ordnet unterhalb von 15 K ferromagnetisch, die Einkristalle dieser Verbindung bei 14 K, was auf eine leicht bessere Probenqualität der Polykristalle hindeutet [116].

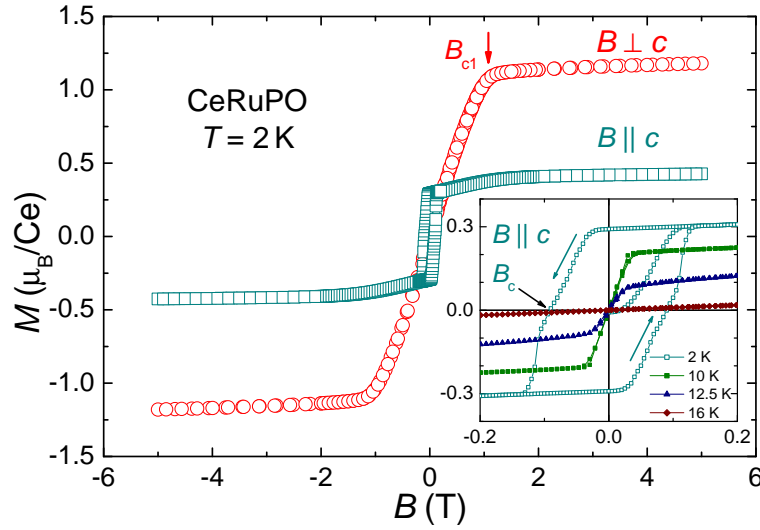


Abb. 3.2 – Isotherme Magnetisierung M von CeRuPO bei 2 K als Funktion des angelegten Feldes B . Die Vergrößerung rechts unten zeigt die deutliche Hysterese für $B||c$ bei 2 K, sowie die Daten für 10, 12.5 und 16 K. (Daten für 2 K aus [116])

CeRuPO Einkristalls in der geordneten Phase aufgetragen. In dieser Darstellung wird eine ungewöhnliche Anisotropie deutlich: Für $B \perp c$ zeigt die Magnetisierung keine Hysterese und steigt linear an bevor sie bei $B_{c1} = 1$ T mit einem Wert von $\mu_{sat}^{\perp} = 1.2 \mu_B/\text{Ce}$ sättigt. Für $B||c$ dagegen zeigt sich eine deutliche Hysterese und eine viel kleinere Sättigungsmagnetisierung von $\mu_{sat}^{\parallel} = 0.43 \mu_B/\text{Ce}$ bei etwa demselben B_{c1} . Dieses Verhalten legt nahe, dass es sich bei CeRuPO um einen kollinearen Ferromagneten handelt bei dem sich die lokalen Momente entlang der c -Achse ausrichten, die leichte Richtung der Magnetisierung aber senkrecht zur c -Achse liegt. Die Ursache für dieses Verhalten sind die unterschiedlichen Anisotropien der RKKY-Wechselwirkung und der Kristallfeldanisotropie bezüglich der x, y und z Komponenten der magnetischen Momente. Die RKKY-Wechselwirkung wirkt stärker für die z -Komponente des Moments und verursacht die ferromagnetische Ordnung. Die Kristallfeldanisotropie dagegen bevorzugt ein Grundzustands-Dublett mit einer größeren Sättigungsmagnetisierung entlang der Basalebene [116].

Das komplexe anisotrope Verhalten spiegelt sich auch in der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ wieder, welche in Abb. 3.3 für beide kristallografischen Richtungen gezeigt wird. Oberhalb von $T > 150$ K folgt die Suszeptibilität einem Curie-Weiss-Gesetz (siehe Inset Abb. 3.3) mit $\Theta_W^{\perp} = 4.2$ K und $\Theta_W^{\parallel} = -250$ K sowie einem effektiven Moment von $\mu_{eff} = 2.3 \mu_B/\text{Ce}$ für beide Richtungen, was nahe am Wert des freien Ce^{3+} -Ions ($2.54 \mu_B$) liegt. Die Anisotropie von Θ_W bestätigt, dass das Kristallfeld die Momente senkrecht zur c -Achse bevorzugt [116]. Unterhalb von 150 K ändert sich das Verhalten und beide

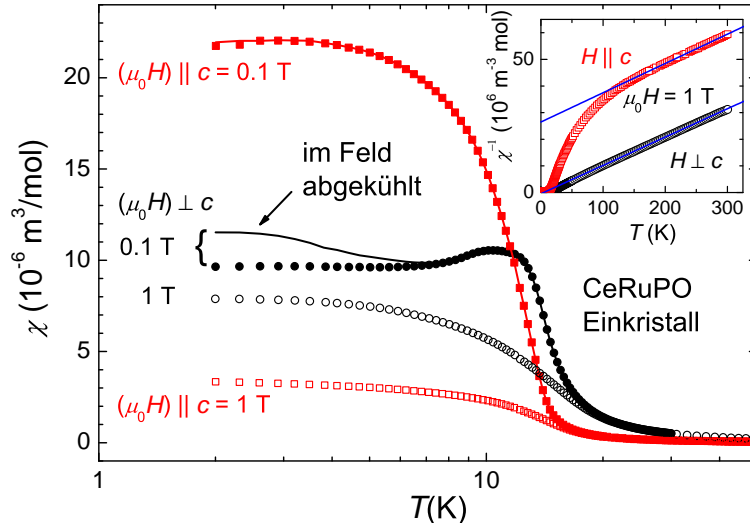


Abb. 3.3 – Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ eines CeRuPO Einkristalls bei $B = \mu_0 H = 0.1$ T (\bullet , \blacksquare) und $B = \mu_0 H = 1$ T (\circ , \square) und für $B \perp c$ (schwarz) und $B \parallel c$ (rot). Die durchgezogene blaue Linie zeigt eine Messung, bei der die Probe im Feld abgekühlt wurde. Das Inset stellt $\chi^{-1}(T)$ für $B = 1$ T zusammen mit einer Anpassung des Curie-Weiss-Gesetzes an die Daten für $T > 150$ K (durchgezogene Linien) dar. (aus [116])

Richtungen lassen sich mit einer Weiss-Temperatur in der Größenordnung von T_C beschreiben. Beim Übergang in die ferromagnetische Phase steigt $\chi(T)$ deutlich an und sättigt unterhalb von 5 K. Dieser Anstieg ist, wie für einen Ferromagneten typisch, besonders für $B \parallel c$ stark feldabhängig. Außerdem beobachtet man für $B \perp c$ und niedrige Felder einen kleinen Peak unterhalb von T_C , dessen Ursache nicht eindeutig geklärt ist. Wahrscheinlich ist dies aber eine Folge der komplexen Anisotropie in CeRuPO [116].

Untersuchungen unter Druck zeigen, dass der Ferromagnetismus bei ≈ 0.9 GPa plötzlich zum Antiferromagnetismus übergeht. Gleichzeitig wird die Hybridisierung verstärkt und damit auch die Kondo-Wechselwirkung. Bei einem kritischen Druck von ca. 3 GPa ist die antiferromagnetische Ordnung vollständig unterdrückt. Für höhere Drücke findet man bei tiefen Temperaturen ein LFF-Verhalten [117].

Der spezifische elektrische Widerstand ρ zeigt für Temperaturen über 50 K einen metalltypischen Anstieg mit der Temperatur (siehe Abb. 3.4). Unterhalb von 50 K beobachtet man einen starken Abfall, der auf resonante Kondo-Streuung zurückzuführen ist. Ein quadratisches Temperaturverhalten, welches sich mit Gl. 1.18 (LFF) beschreiben lässt, findet man für $T < 5$ K. Das Restwiderstandsverhältnis ρ_{300K}/ρ_R der Einkristalle beträgt 30 [116]. Eine Abschätzung der Kondo-Skala ist aus der Messung der Spezifischen Wärme möglich und es wurde $T_K \approx 10$ K gefunden [118].

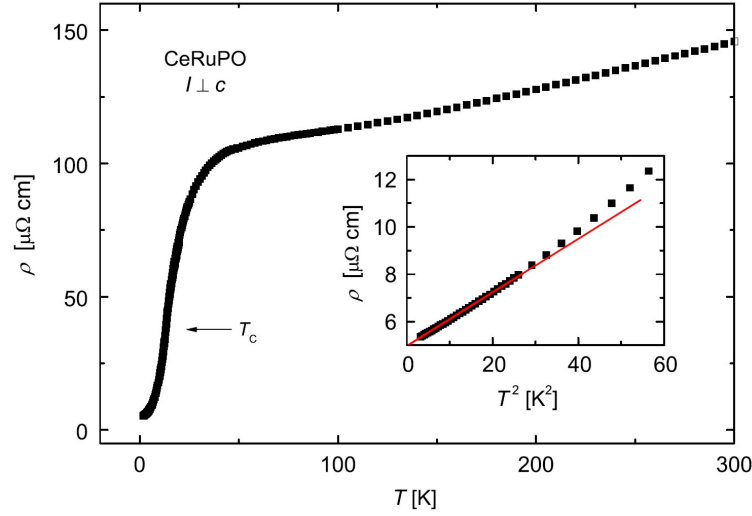


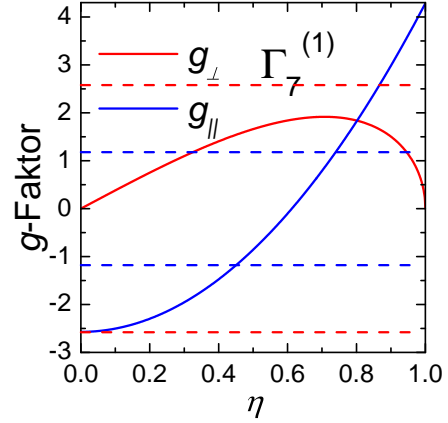
Abb. 3.4 – Temperaturverhalten des spezifischen elektrischen Widerstand eines CeRuPO-Einkristalls. Der Strom fließt in der Basalebene. Das Inset zeigt den Widerstand bei tiefen Temperaturen in einer Auftragung über T^2 . Die durchgezogene Linie im Inset ist ein Fit mit Gl. 1.18. (aus [116])

Wie bereits in Kapitel 1.4.3 erwähnt, hebt das Kristallfeld die Entartung des $\mathcal{J} = 5/2$ -Multipletts von Ce^{3+} auf. Es resultieren 3 Kramers-Doublets mit einem Mischungskoeffizienten η (siehe Gl. 1.22-1.24). Zur Ermittlung des Kristallfeldschemas in CeRuPO wurden die Ergebnisse aus mehreren Methoden verwendet. Aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme und der Entropie findet man das erste angeregte Kristallfeldniveau bereits bei 70 K und den zweiten angeregten Zustand bei ≈ 350 K. Die Bestimmung des zweiten angeregten Niveaus ist weniger genau, da bei höheren Temperaturen der Beitrag der Phononen die spezifische Wärme dominiert [118, 116]. Vergleicht man die erwartete mit der gemessenen Sättigungsmagnetisierung, so ergibt sich, dass der Grundzustand von CeRuPO eine Γ_6 -Wellenfunktion (Gl. 1.22) hat. Damit lässt sich der erwartete g -Faktor $g_{\perp,\parallel}^{th}$ und dessen Anisotropie für CeRuPO relativ einfach berechnen [73]:

$$g_{\parallel} = g_L, \quad g_{\perp} = 3g_L. \quad (3.1)$$

g_L ist der Landé g -Faktor, der für Ce^{3+} $\frac{6}{7}$ beträgt. Daraus ergibt sich für $g_{\perp}^{th} = 2.57$ und $g_{\parallel}^{th} = 0.86$, welche gut mit den ESR- g -Faktoren übereinstimmen (siehe Kapitel 3.3.1). Eine analoge Berechnung liefert für einen angenommenen Γ_7 Grundzustand einen g -Faktor, der vom Mischungskoeffizienten η abhängt. In Abb. 3.5 ist diese Abhängigkeit für $\Gamma_7^{(1)}$ dargestellt.

Abb. 3.5 – Erwarteter g -Faktor für das $\Gamma_7^{(1)}$ -Dublett in Abhängigkeit des Mischungsfaktors η (Vergleiche Gl. 1.23). Die gestrichelten Linien zeigen die gemessenen g -Faktoren (siehe Abb. 3.18) mit verschiedenen Vorzeichen.



3.1.2 Das antiferromagnetische Kondogitter CeOsPO

Die isoelektronische Ersetzung von Ru durch Os vergrößert die Einheitszelle der Verbindung nur um 0.5%. Dieser Volumeneffekt ist zu gering, um eine Auswirkung auf die magnetische Ordnung zu haben. Dennoch ändert sich die ferromagnetische Ordnung in CeRuPO , aufgrund von Bandstruktureffekten, zu einer antiferromagnetischen unterhalb von $T_N = 4.5$ K in CeOsPO [118]. In Abb. 3.6 sind die Signaturen des Antiferromagnetismus deutlich zu erkennen. Die Suszeptibilität zeigt ein Maximum bei T_N , welches sich im Feld zu kleineren Temperaturen hin verschiebt (Pfeile in Abb. 3.6). In der Magnetisierung sind bis 5 T keine metamagnetischen Übergänge sichtbar. Ein Curie-Weiss-Gesetz beschreibt die Suszeptibilität oberhalb von 100 K mit $\mu_{\text{eff}} = 2.45 \mu_B/\text{Ce}$ und $\Theta_W = -9$ K [118]. Auch in der spezifischen Wärmekapazität ist der magnetische Phasenübergang durch eine Anomalie bei T_N deutlich sichtbar (siehe Abb. 3.7), die sich im Feld zusammen mit T_N zu tieferen Temperaturen schiebt. Aus der Sprunghöhe der spezifischen Wärme bei T_N lässt sich eine Kondotemperatur von $T_K \approx 4$ K abschätzen [114].

Der Verlauf des elektrischen Widerstandes von CeOsPO ist ähnlich wie in CeRuPO . Oberhalb von 50 K findet man ein metallisches Verhalten. Unterhalb von 50 K fällt der Widerstand aufgrund der resonanten Kondostreuung stark ab und zeigt eine Anomalie am magnetischen Phasenübergang. Allerdings ist die Reduzierung des Widerstandes deutlich geringer als in CeRuPO , was im Einklang mit der geringeren Kondoskala in CeOsPO steht [114].

3.1.3 Die Dotierungsreihe $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$

Dieser Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die Reihe $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$. Für eine detailliertere Darstellung sei auf die Doktorarbeit von A. Jesche verwiesen [115]. In CeFeAsO zeigen sowohl die Fe- als auch die Ce-Momente eine antifer-

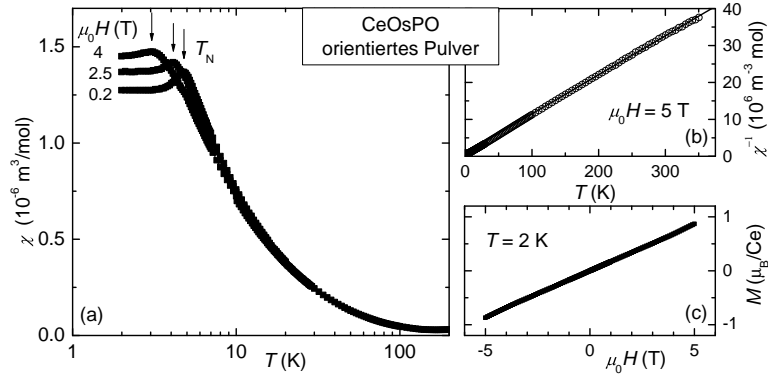


Abb. 3.6 – Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von CeOsPO für verschiedene Felder. Die Messungen wurden an orientiertem Pulver vorgenommen. Der Übergang zur antiferromagnetischen Phase wird durch eine Anomalie bei $T_N = 4.5$ K deutlich. Das untere Inset zeigt die Magnetisierung des orientierten Pulvers bei $T = 2$ K. Es sind keine weiteren Übergänge sichtbar. Das obere Inset zeigt $\chi^{-1}(T)$ zusammen mit einem Curie-Weiss-Gesetz mit $\mu_{\text{eff}} = 2.45 \mu_B/\text{Ce}$ und $\Theta_W = -9$ K (aus [118]).

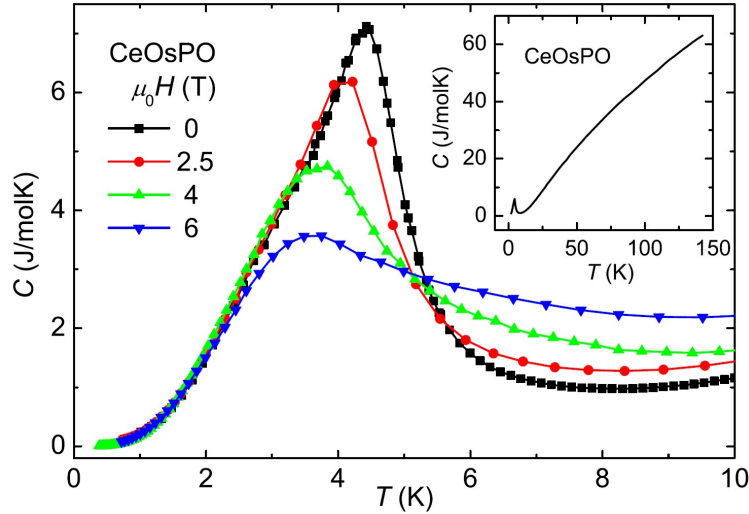


Abb. 3.7 – Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von CeOsPO . Eine Anomalie, die im Feld zu tieferen Temperaturen verschiebt, zeigt den Übergang zur antiferromagnetischen Phase bei $T_N = 4.5$ K an. Das Inset zeigt die spezifische Wärme in einem größeren Temperaturbereich. In dieser Darstellung wurde der Phononenbeitrag nicht abgezogen (aus [118]).

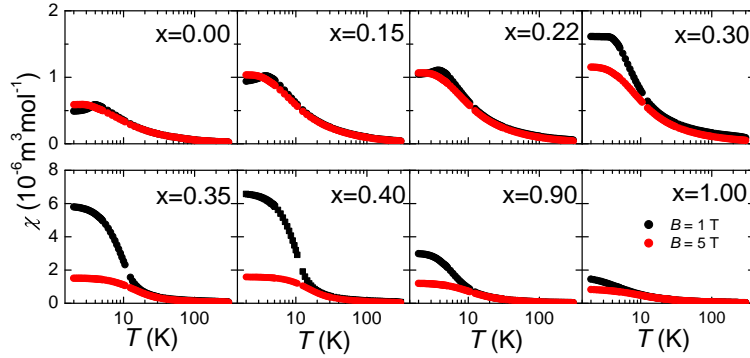


Abb. 3.8 – Magnetische Suszeptibilität χ polykristalliner Proben von $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ bei $B = 1$ T und $B = 5$ T. Man beachte die unterschiedlichen Skalen für die obere und untere Bildreihe. Die bei $x = 0.30$ % einsetzende Feldabhängigkeit ist typisch für eine ferromagnetische Ordnung (aus [115]).

romagnetische Ordnung, welche beim Fe vom Spindichtewellen (SDW)-Typ ist. Dieser magnetische Phasenübergang der Fe-Momente ist typisch für die Eisen-Arsen-Pniktide. Er wird z.B. auch in LaFeAsO beobachtet [111] und ist eng mit einem strukturellen Übergang verbunden. Bei $T = 151$ K kommt es zu einer orthorhombischen Verzerrung der Struktur und unterhalb von $T_N^{\text{Fe}} = 145$ K folgt die SDW-Ordnung des Eisens mit einem geordneten Moment von $\approx 0.8 \mu_B/\text{Fe}$. Diese magnetische Ordnung erzeugt an den Ce-Plätzen ein starkes Austauschfeld in der Größenordnung ≈ 23 T. Messungen der μSR und des Mößbauereffekts zeigen, dass dieses Austauschfeld unterhalb von 30 K als temperaturunabhängig angenommen werden kann [119, 115]. Allerdings überwiegen bei tiefen Temperaturen die Ce-Ce den Ce-Fe Wechselwirkungen und es kommt unterhalb von $T_N^{\text{Ce}} = 3.7$ K zur antiferromagnetischen Ordnung der Ce-Momente. Im Gegensatz zur Ordnung der Fe-Momente beeinflusst der Antiferromagnetismus des Cers die magnetische Suszeptibilität von CeFeAsO und man beobachtet eine Anomalie bei T_N^{Ce} sowie ein Curie-Weiss-Gesetz mit $\mu_{\text{eff}}^{\perp} = 2.45 \mu_B/\text{Ce}$ und $\mu_{\text{eff}}^{\parallel} = 2.6 \mu_B/\text{Ce}$ bei hohen Temperaturen (siehe Abb. 3.8). Beide Werte für μ_{eff} sind sehr nah an dem effektiven Moment eines freien Ce^{3+} -Ions [115].

Der Kristallfeld-Grundzustand ist ein Γ_6 -Dublett (Gl. 1.22). Die orthorhombische Verzerrung führt aber zu einer Beimischung der Γ_7 -Zustände zum Grundzustand. Es gibt keinen Hinweis darauf, dass sich der Kristallfeldgrundzustand mit der Dotierung ändert.

Die isoelektronische Substitution von As durch P führt zu einer Kontraktion der Einheitszelle von $V = 138.5 \text{ \AA}^3$ in CeFeAsO zu $V = 127.9 \text{ \AA}^3$ in CeFePO . Als Resultat der Dotierung wird der Phasenübergang der SDW-Ordnung zusammen mit der strukturellen Verzerrung zu tieferen Temperaturen verschoben. Der Magnetismus

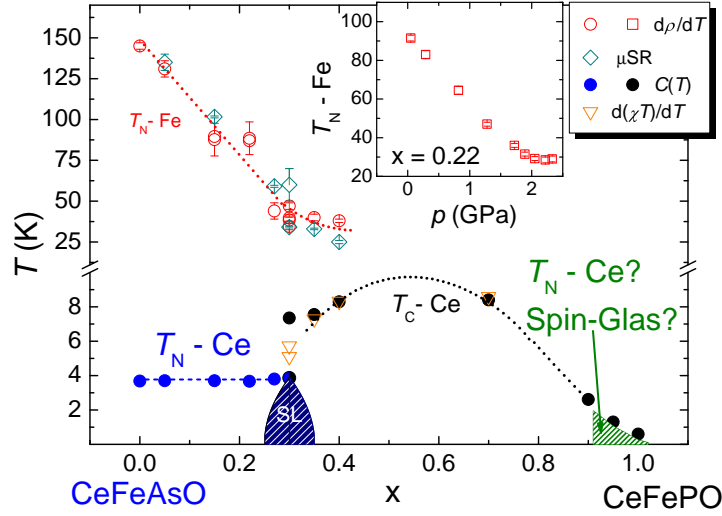


Abb. 3.9 – Magnetisches Phasendiagramm von $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$. Es sind die kritischen Temperaturen der einzelnen magnetischen Phasenübergänge als Funktion des P-Anteils aufgetragen. Die Temperaturen der Phasenübergänge wurden mit verschiedenen Methoden bestimmt: \circ , T_N Fe-SDW, \square Maximum in $d\rho/dT$, \diamond aus μSR , T_N Ce-AFM \bullet & T_C Ce-FM \bullet aus spez. Wärme). Der dunkelblaue Bereich bei $x \approx 0.3$ bezeichnet eine supraleitende Phase und der grüne Bereich für $x > 0.9$ markiert die Dotierungen in denen Spin-Glas ähnliches Verhalten beobachtet wurde. Das Inset stellt die Druckabhängigkeit der Néel-Temperatur der Fe-SDW für $x = 0.22$ dar. Die gestrichelten und gepunkteten Linien dienen der besseren Sichtbarkeit der einzelnen Phasen. (aus [115])

der Ce-Momente bleibt zunächst ($x \leq 0.3$) unverändert, um dann bei $x \approx 0.3$ in Ferromagnetismus umzuschlagen. Die Änderung des Magnetismus wird durch die Änderung der Magnetfeldabhängigkeit der Suszeptibilität besonders deutlich. Wie in Abb. 3.8 zu sehen ist, gibt es für kleine P-Konzentrationen ($x < 0.3$) kaum einen Unterschied zwischen $\chi(T)$ bei 1 T und bei 5 T. Wird die P-Konzentration x weiter erhöht, wird dieser Unterschied und auch die Curie-Temperatur größer. Für $x > 0.4$ nimmt die Feldabhängigkeit wieder ab und T_C wird mit steigender Konzentration kleiner. Der Fe-Magnetismus lässt sich für $x > 0.30$ nicht mehr in der spezifischen Wärme nachweisen. In NMR (bei $x=0.3$) und μSR Experimenten finden sich aber weiter die Anzeichen der Fe-SDW für $T \lesssim 40$ K bis $x = 0.4$ [115]. Ein negativer Magnetwiderstand unterhalb von $T = 40$ K weist sogar daraufhin, dass auch die Ordnung des Eisens ferromagnetisch werden könnte. Im Gegensatz zu den anderen Fe-Pniktiden ist in $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ die orthorhombische Verzerrung für $x \geq 0.3$ nicht mehr nachweisbar. Ein Zusammenhang des strukturellen Phasenübergangs mit dem Auftreten der Supraleitung wird in der Literatur derzeit stark diskutiert. Abb. 3.9 zeigt das magnetische Phasendiagramm von $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ in Abhängigkeit von der Phosphor-Dotierung.

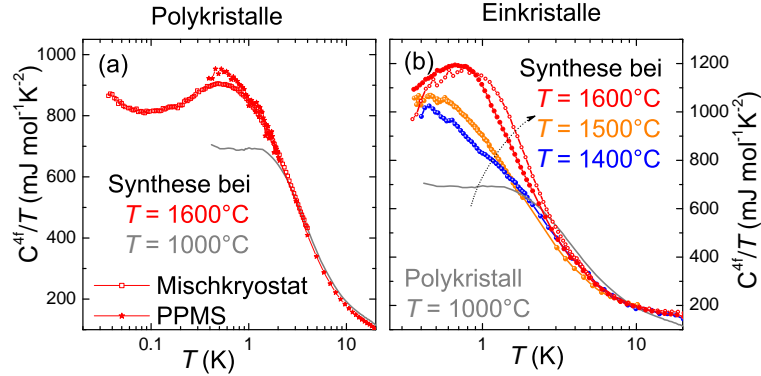


Abb. 3.10 – $4f$ -Anteil der spezifischen Wärmekapazität von verschiedenen CeFePO Proben. Man findet eine ausgeprägte Probenabhängigkeit. (aus [115])

Die ersten Proben des reinen CeFePO zeigten keine magnetische Ordnung und wurden als Schwere Fermionen Systeme ($\gamma_0 = 700 \text{ mJ/mol K}^2$) mit ferromagnetischen Korrelationen beschrieben [120]. Weitergehende Untersuchungen zeigten aber einen starken Einfluss der Probenherstellung auf die Eigenschaften des Systems. In Abb. 3.10 bekommt man davon einen Eindruck. Dort ist der $4f$ -Anteil der spezifischen Wärmekapazität von verschiedenen CeFePO Proben dargestellt. Je nach Synthesetemperatur findet man ein sehr unterschiedliches Verhalten und auch Ferromagnetismus. CeFePO ist damit sehr nah an einer ferromagnetischen Instabilität. Die Ursache für dieses Verhalten ist wahrscheinlich eine leicht unterschiedliche Sauerstoffstöchiometrie der Proben, jedoch sind die Unterschiede so klein, dass sie mit den bekannten Analysemethoden nicht aufgelöst werden können [115].

Untersuchungen der Wechselfeldsuszeptibilität an CeFePO zeigen eine ähnliche Frequenzabhängigkeit wie in $\text{CePd}_{1-x}\text{Rh}_x$ [121]. Dies weist auf einen spinglasartigen Zustand (siehe Kapitel 1.3) hin, der in Systemen mit Unordnung und/oder Frustration zu finden ist.

Man kann die Verbindungen der Dotierungsreihe auch als Kondogitter mit kleiner Kondotemperatur betrachten. Eine theoretische Abschätzung der Kondoskala mittels Bandstrukturechnungen und dynamischer Molekularfeldtheorie kommt zu einem sehr niedrigen Wert von $T_K = 3 \text{ mK}$ für CeFeAsO und $T_K = 77 \text{ K}$ für CeFePO [122]. Der niedrige Wert für CeFeAsO lässt sich experimentell nicht überprüfen. Allerdings zeigt eine grobe Abschätzung durch die Analyse der spezifischen Wärme eine obere Grenze von 1 K . In CeFePO wird aus verschiedenen Messungen T_K zu $\approx 10 \text{ K}$ bestimmt [115]. Mit dem Ansatz eines periodischen Andersongittermodells, dessen Leitungselektronen magnetisch ordnen, können Dai *et al.* die geringe Kondoskala in CeFeAsO begründen. In diesem Bild stört die Fe-SDW die Kondoabschirmung der lokalen Ce-Momente [123].

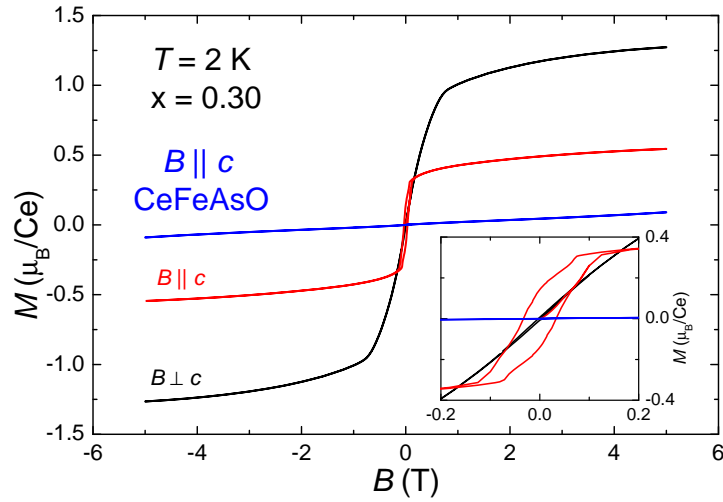


Abb. 3.11 – Isotherme Magnetisierung M von $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ bei 2 K als Funktion des angelegten Feldes B . Die schwarze ($B \perp c$) und rote ($B \parallel c$) gehören zu einem Einkristall mit $x = 0.30$. Zum Vergleich zeigt die blaue Kurve $M(B)$ für $B \parallel c$ einer undotierten Probe von CeFeAsO . Das Inset ist eine vergrößerte Darstellung der Daten bei kleinen Feldern, um die spontane Magnetisierung und Hysterese zu verdeutlichen. (aus [115])

Am Übergang des Ce-Magnetismus von Antiferro- zu Ferromagnetismus findet man in Einkristallen mit $x = 0.3$ eine Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus. In Abb. 3.11 ist die isotherme Magnetisierung in der ferromagnetischen Phase dargestellt. Man erkennt eine deutliche Hysterese und eine große Ähnlichkeit der Anisotropie mit CeRuPO (vgl. Abb. 3.2). Das gleichzeitige Auftreten des Ferromagnetismus mit der Supraleitung erschwert deren Nachweis erheblich, da der Magnetismus die magnetischen und thermodynamischen Eigenschaften dominiert [115].

Abb. 3.12 zeigt eine weitere interessante Eigenschaft der $x = 0.3$ Kristalle. Man findet sowohl in der Suszeptibilität als auch in der spez. Wärme Hinweise auf mehrere magnetische Phasenübergänge. Demnach ordnen die Ce-Momente zuerst ferromagnetisch bei $T_{c1} = 8.5$ K, dann folgt eine antiferromagnetische Phase mit $T_N = 6.2$ K und schließlich ordnen die Proben bei $T_{c2} = 4$ K ferromagnetisch. Gleichzeitig zeigen die Einkristalle neben dem letzten ferromagnetischen Übergang auch Supraleitung.

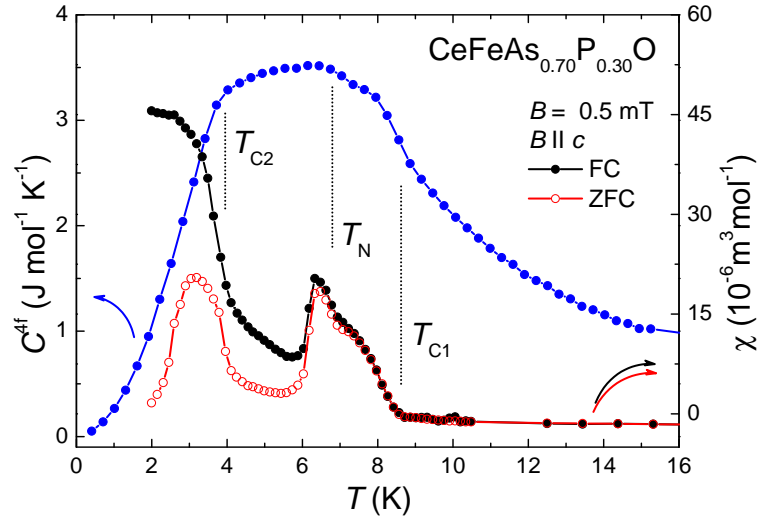


Abb. 3.12 – $4f$ -Anteil der spezifischen Wärmekapazität \bullet und $\chi(\circ, \bullet)$ für einen $CeFeAs_{1-x}P_xO$ Einkristall mit $x = 0.3$. In beiden Größen sind mehrere Phasenübergänge bei T_{c1} , T_N und T_{c2} erkennbar. (aus [115])

3.2 CeRuPO und CeOsPO: Die Bedeutung FM Fluktuationen für die Beobachtbarkeit der ESR in Kondo-Gitter Systemen

Die Untersuchung der ESR in CeRuPO und CeOsPO lieferte entscheidende Hinweise für die Relevanz der ferromagnetischen Korrelationen zur Beobachtbarkeit der ESR in Kondogittern wie $YbRh_2Si_2$ und $YbIr_2Si_2$.

In Abb. 3.13 sind die Eigenschaften der ESR von polykristallinen CeRuPO dargestellt. Oberhalb von T_C beobachtet man ein ausgeprägtes metallisches ESR-Signal, das bei ca. 22 K verschwindet. Der g -Faktor ist mit 2.6 in dem für einen Γ_6 -Grundzustand erwarteten Wertebereich (siehe Gl. 3.1).

Die Linienbreite (siehe Inset in Abb. 3.13) fällt mit sinkender Temperatur auf einen Wert von $\Delta B = (174 \pm 4)$ mT bei T_C . Kurz unterhalb T_C teilt sich das ESR Signal in zwei Resonanzen, die eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des Resonanzfeldes B_{Res} zeigen. Während die Linienbreite des Signals mit großem B_{Res} ungefähr gleich bleibt, zeigt die Linienbreite des anderen Signals eine starke Verbreiterung zu tiefen Temperaturen hin. Wie sich in Kapitel 3.3 an den Messungen der CeRuPO Einkristalle zeigen wird, haben die zwei verschiedenen ESR-Signale ihren Ursprung in der Anisotropie der Verbindung. Das Signal mit kleinerem B_{Res} resultiert von Pulverteilchen deren c -Achse eher parallel zu B_{Res} orientiert ist. Das Signal mit größerem B_{Res} von Pulverteilchen, deren Basalebene parallel zu B_{Res} ist. Eine detailliertere Analyse der ESR-Parameter von CeRuPO

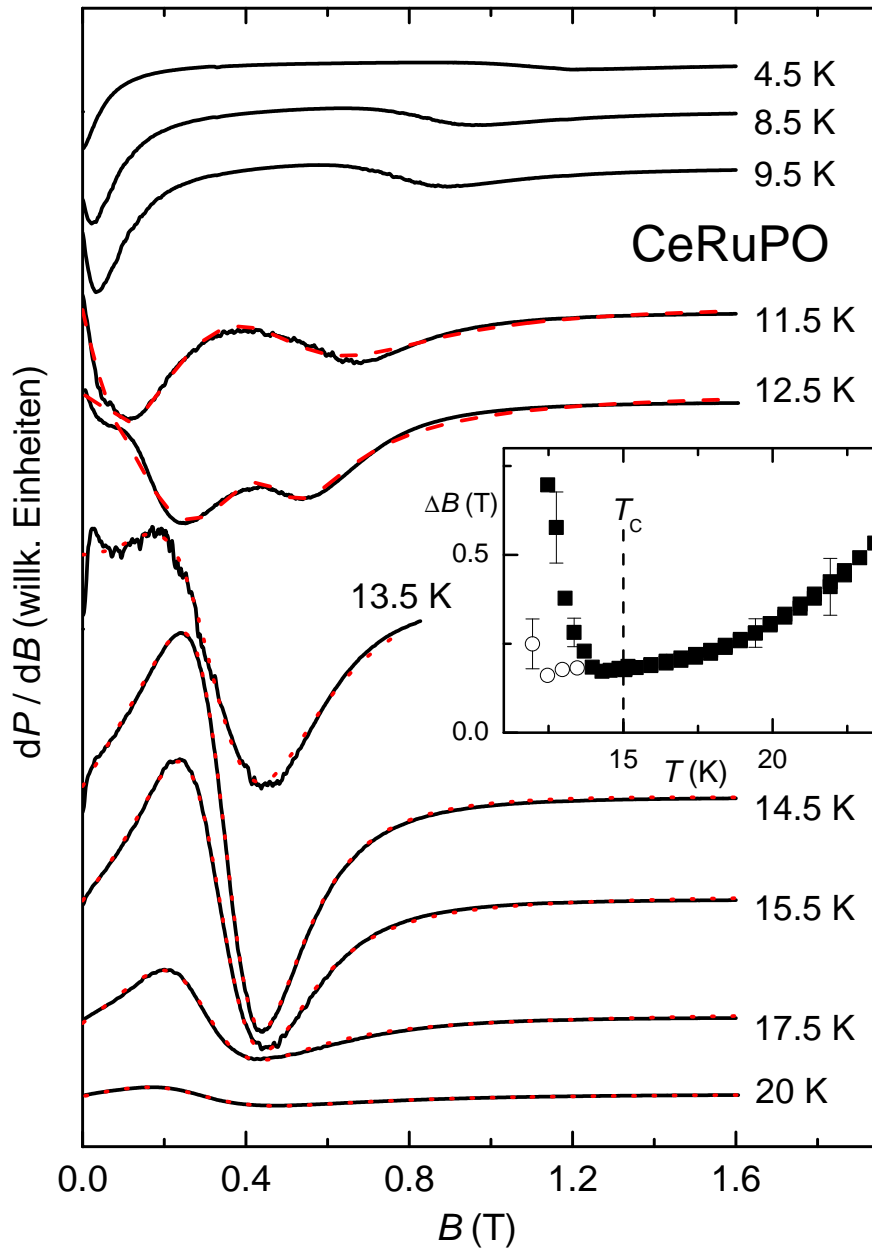


Abb. 3.13 – ESR-Spektren des CeRuPO-Pulvers bei verschiedenen Temperaturen unter- und oberhalb von $T_C = 15$ K. Die roten gepunkteten Linien stellen eine Anpassung mit einer metallischen Lorentzlinie (Gl. 2.12) dar. Unterhalb T_C teilt sich das ESR-Signal. Die gestrichelte Linie zeigt einen Fit mit zwei metallischen Lorentzlinien. Das eingefügte Bild zeigt den Temperaturverlauf der Linienbreite. Unterhalb T_C zeigen \circ und \blacksquare die Linienbreite der beiden beobachteten Linien: Signal mit kleinerem B_{Res} : \blacksquare , Signal mit größerem B_{Res} : \circ .

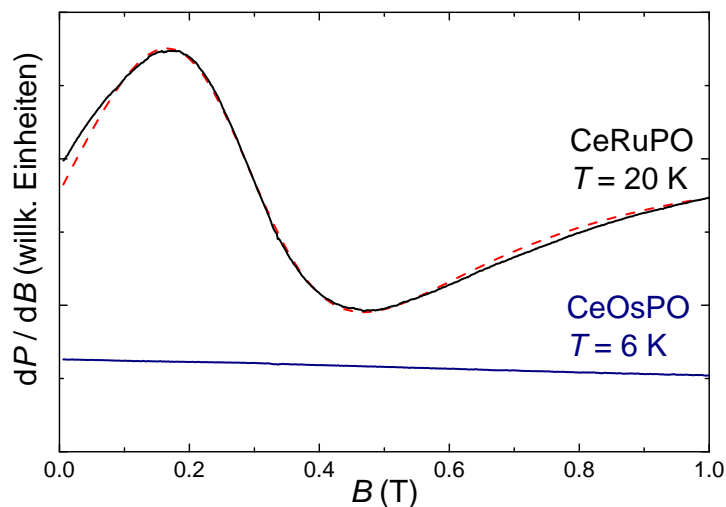


Abb. 3.14 – ESR an polykristallinen Proben von CeRuPO ($T_C = 15 \text{ K}$) und CeOsPO ($T_N = 4.5 \text{ K}$). Die Spektren sind nahe oberhalb der jeweiligen Ordnungstemperatur der beiden Stoffe mit den gleichen Spektrometerparametern aufgenommen. Die gestrichelte rote Linie ist eine Anpassung mit Gl. 2.12.

wird anhand der Einkristalldaten vorgenommen. Hier ist es erst einmal wichtig festzuhalten, dass das Ce-Kondogitter CeRuPO ein deutliches und intrinsisches ESR-Signal zeigt. Damit ergeben sich wichtige allgemeingültige Feststellungen für die ESR in Kondogittern:

Da nun auch eine Resonanz in einem Ce-Kondogitter gefunden wurde, kann man ausschließen, dass die ESR in den Yb-Kondogittern auf einem Yb-spezifischem Effekt beruht. Außerdem gibt es bei CeRuPO keine Anzeichen für die Nähe eines QKP, weshalb man auch ausschließen kann, dass ein lokaler QKP für die ESR in Kondogittern notwendig ist.

Im Gegensatz zu dem deutlichen ESR-Signal in CeRuPO findet man im antiferromagnetischen Kondogitter CeOsPO keine Resonanz. Abb. 3.14 fasst dieses Ergebnis zusammen. Es werden Spektren gezeigt, die mit gleichen Parametern oberhalb der jeweiligen Ordnungstemperatur aufgenommen wurden. Es konnte auch für andere Temperaturen und bei größter Empfindlichkeit des Spektrometers kein Signal von CeOsPO gemessen werden.

Das ferromagnetische CeRuPO zeigt also ein ESR-Signal, während im antiferromagnetischen CeOsPO keine Resonanz zu beobachten ist. Da beide Systeme Kondogitter sind und sich sehr ähneln, betont das die Bedeutung ferromagnetischer Korrelationen für die gute Beobachtbarkeit der ESR in Kondogittersystemen.

Um diese These weiter zu untermauern, wurde in weiteren Ce- und Yb-Systemen ein ESR-Signal gesucht. Die Schwere Fermionen Verbindungen CeCu_2Si_2 (S/A), CeNi_2Ge_2 und $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ ($x=0, 0.1$) ordnen antiferromagnetisch und befinden sich

3.2 CeRuPO und CeOsPO: Die Bedeutung FM Fluktuationen für die Beobachtbarkeit der ESR in Kondo-Gitter Systemen

Tabelle 3.1 – Intermetallische Verbindungen mit dominanten ferromagnetischen (FM) oder antiferromagnetischen (AFM) Spinkorrelationen die mittels X-band ESR untersucht wurden. „Kondo“ bezeichnet Kondogitter-Verhalten in $\rho(T)$ oder anderen Eigenschaften.

Verbindung	AFM	FM	Kondo	ESR Signal
CeRuPO	-	✓	✓	Ja
CeOsPO	✓	-	✓	Nein
YbRh	-	✓	-	Ja
YbRh ₂ Si ₂ [124]	-	✓	✓	Ja [1]
YbIr ₂ Si ₂ (I-Typ) [125]	-	✓	✓	Ja [87]
YbIr ₂ Si ₂ (P-Typ) [125]	✓	-	✓	Nein
Yb ₄ Rh ₇ Ge ₆ [126]	✓	-	-	Nein
YbNi ₂ B ₂ C [127]	✓	-	✓	Nein
CeCu ₂ Si ₂ (S/A)	✓	-	✓	Nein
CeNi ₂ Ge ₂	✓	-	✓	Nein
CeCu _{6-x} Au _x (x=0, 0.1)	✓	-	✓	Nein

nahe einem QKP. Sie zeigen genauso wenig ein ESR Signal wie das tetragonale YbIr₂Si₂ (P-Typ) oder das kubische Yb₄Rh₇Ge₆, die beide antiferromagnetisch ordnen. Die beiden zuletzt genannten Verbindungen wurden genau wie YbRh₂Si₂ in einem In-Fluss gezüchtet, besitzen aber, wegen einer schwächeren Kondo-Wechselwirkung, stabilere Yb³⁺-Momente als YbRh₂Si₂. Dagegen zeigt das bei $T_C = 1.2$ K ferromagnetische YbRh eine wohldefinierte ESR-Linie. Allerdings gibt es in diesem System keine Anzeichen einer dominanten Kondo-Wechselwirkung [128]. Die untersuchten polykristallinen Proben zeigen das typische Verhalten von lokalen Momenten in Metallen. Der g -Faktor erreicht oberhalb von 10 K einen Wert von 2.55, welcher vergleichbar ist mit dem von Yb³⁺ in kubischen Monopniktiden [129].

Tab. 3.1 stellt die eben genannten Ergebnisse dar: Alle untersuchten Verbindungen zeigen eine Resonanz wenn sie starke ferromagnetische Korrelationen besitzen. Dagegen findet man in den Systemen mit antiferromagnetischen Korrelationen, auch wenn sie wie Yb₄Rh₇Ge₆ stabile Yb³⁺-Momente haben, kein ESR-Signal. Die ferromagnetischen Korrelationen sind also entscheidend um in Kondogitter-Systemen eine ESR zu beobachten. Diese in [84] veröffentlichten Erkenntnisse, führten zu mehreren theoretischen Untersuchungen (siehe Kapitel 2.4), die ihrerseits das Verständnis der ESR in Kondogittern entscheidend beeinflussten.

3.3 ESR an CeRuPO Einkristallen

Die Messungen² wurden an drei Einkristallen, einen für jede Frequenz, vorgenommen, da die jeweils genutzten Resonatoren unterschiedliche Probenmaße zulassen. Alle drei untersuchten Proben wurden in einer Züchtung hergestellt [116, 114]. Die Kristalle sind kleine Plättchen mit einer Oberfläche von bis zu 3 mm^2 und einer Dicke von bis zu 0.08 mm . In Abb. 3.15 ist das ESR-Signal und seine Temperaturentwicklung für die beiden Orientierungen des Magnetfeldes, senkrecht ($B \perp c$) und parallel ($B \parallel c$) zur kristallographischen c -Achse bei 9.4 GHz (X-Band) aufgetragen. In der paramagnetischen Phase kann man die Resonanz in einem kleinen Temperaturbereich bis $\approx 23 \text{ K}$ beobachten, und man findet hier eine gute Übereinstimmung mit einer metallischen Lorentzlinie (Gl. 2.12) mit einem D/A-Verhältnis von (0.4 ± 0.1) . In der Nähe der ferromagnetischen Ordnung bei $T_C = 14 \text{ K}$ und besonders unterhalb ist für beide Orientierungen eine starke Verschiebung des Signals zu finden. Das $B \perp c$ -Signal verschiebt zu hohen Feldern und es werden zusätzliche Strukturen sichtbar (Pfeile in Abb. 3.15 a)), die höchstwahrscheinlich auf zusätzliche ferromagnetische Resonanzmoden zurückzuführen sind. Im Gegensatz dazu verschiebt das $B \parallel c$ -Signal mit einer starken Verbreiterung zu kleineren Feldern und verschwindet bei ca. 13 K . Die markante Struktur bei Feldern $\lesssim 0.02 \text{ T}$ hat ihren Ursprung in der spontanen Magnetisierung des Ferromagnetismus. Die schwachen Resonanzen bei ca. 0.33 T gehören zu dem vom Resonator erzeugten Hintergrund.

Die Messungen im Q-Band (34 GHz) zeigen ein ähnliches Verhalten und für $B \perp c$ kann das Signal im gleichen Temperaturbereich beobachtet werden wie im X-Band. Für $B \parallel c$ reduziert sich der beobachtbare Temperaturbereich auf $9\text{--}13 \text{ K}$. Die Linienbreite ist hier deutlich größer als 600 mT , was eine Auswertung des Signals nahezu unmöglich macht und nur für die g -Faktor Bestimmung eine ausreichende Genauigkeit zulässt. Im L-Band (1 GHz) ist, wegen der geringen Empfindlichkeit des Aufbaus, die ESR nur für $B \perp c$ zwischen 12 und 15.5 K sichtbar.

Eine große Linienbreite, zusätzliche Resonanzen und die starke Verschiebung des g -Faktors erschweren eine eindeutige Anpassung der Spektren und sorgen damit für einen großen Fehler bei der Bestimmung der ESR-Parameter. Im Folgenden beschränken wir uns deshalb auf Daten, die einen Fehler $\lesssim 15 \%$ besitzen.

Die starke Verschiebung des g -Faktors unterhalb von T_C weist wahrscheinlich auf den Einfluss von Demagnetisierungs- und Anisotropiefeldern hin. Diese hauptsächlich in Ferromagneten auftretenden Effekte hängen stark von der Orientierung des externen Feldes zu den Symmetrieachsen der magnetischen Anisotropie der Probe und zu den Symmetrieachsen der Probenform ab. Die magnetische leichte Achse stimmt in CeRuPO mit der kristallographischen c -Achse überein. Damit

²Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in [130] veröffentlicht.

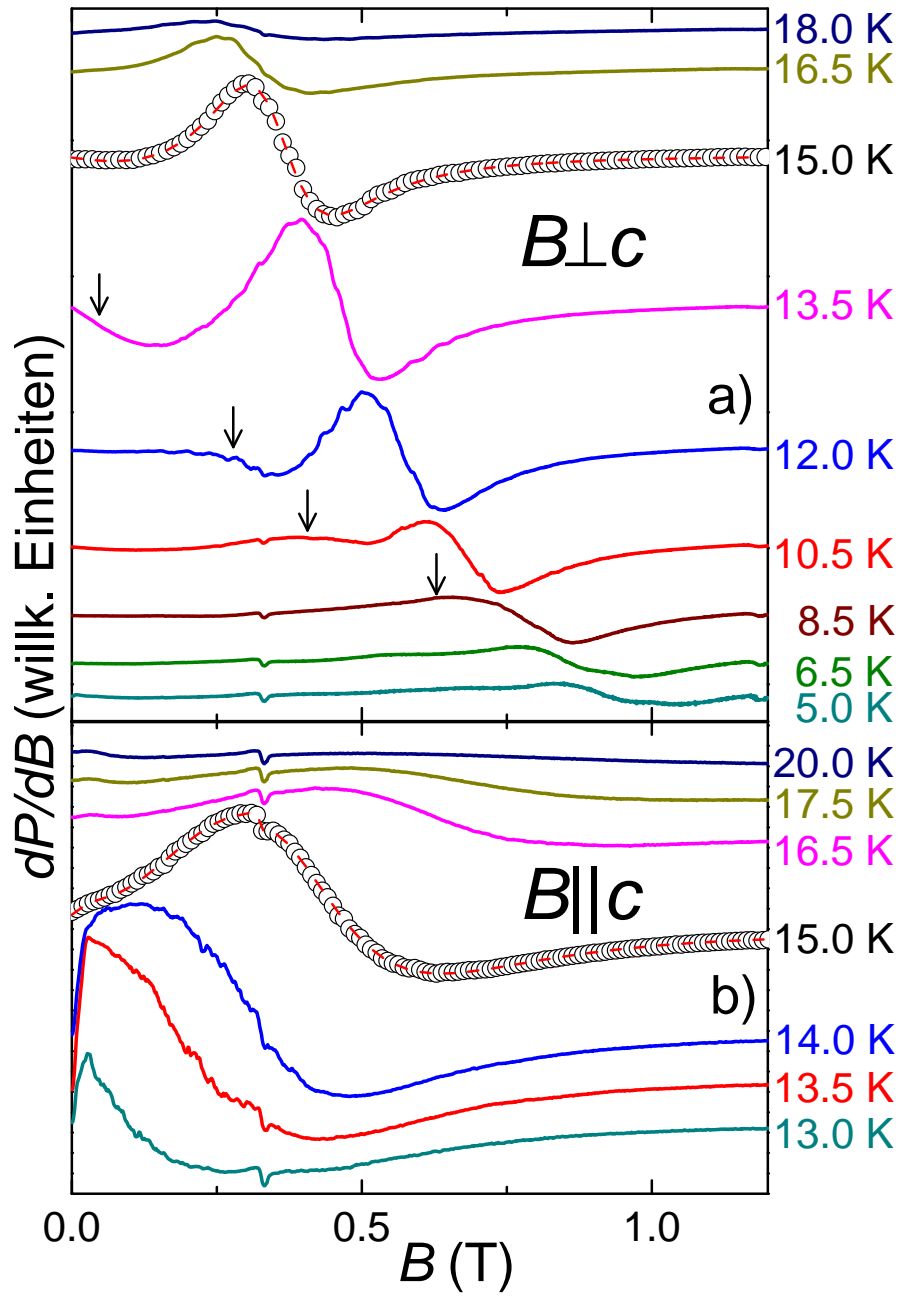


Abb. 3.15 – Typische ESR-Spektren der CeRuPO-Kristalle für verschiedene Temperaturen und Orientierungen des magnetischen Feldes. Die Spektren wurden bei 9.4 GHz aufgenommen. Unterhalb von $T_C = 14$ K zeigen sich für $B \perp c$ zusätzliche Strukturen (Pfeile in a). Die gestrichelten roten Linien zeigen jeweils einen Fit mit Gl. 2.12. Die Struktur bei 0.33 T wird vom Resonator verursacht.

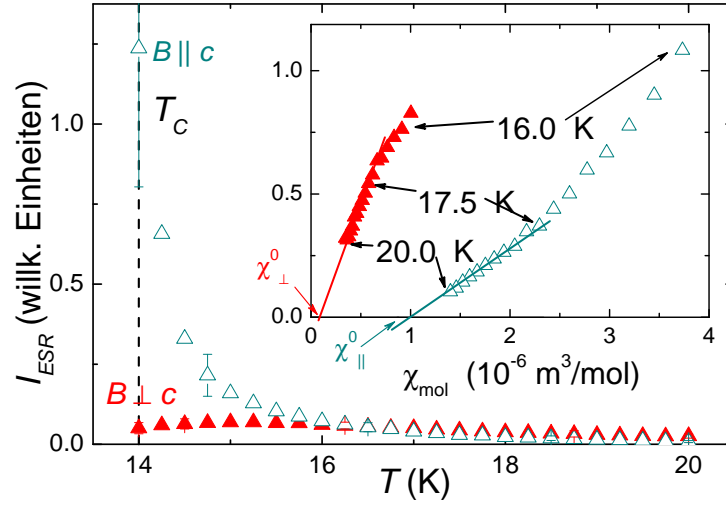


Abb. 3.16 – Temperaturabhängigkeit der ESR-Intensität I_{ESR} ($B \perp c$ \blacktriangle ; $B \parallel c$ \triangle). Das Inset zeigt die Abhängigkeit von I_{ESR} von der magnetischen Suszeptibilität χ . Die durchgezogenen Linien im Inset sind lineare Fits an die Daten.

verändert sich die Resonanzbedingung unterhalb T_C für $B \parallel c$ von Gl. 2.18 zu Gl. 2.57. Um die Stärke des Demagnetisierungsfeldes abzuschätzen, wurde mit Hilfe eines handelsüblichen Quantum Design SQUID Magnetometers die Magnetisierung einer Probe in Abhängigkeit von $B_{\text{Res}}(T)$ gemessen. Da die Proben dünne Plättchen sind, kann man den Demagnetisierungsfaktor \mathcal{N} wie folgt abschätzen: Für eine Magnetisierung senkrecht zur Plättchenebene ($B \parallel c$) ergibt sich $\mathcal{N}=1$ und senkrecht dazu $\mathcal{N}=0$ [109]. Es stellt sich heraus, dass das Demagnetisierungsfeld $\mathcal{N}M(B_{\text{Res}}, T)$ in dem hier besprochenen Temperaturbereich (9-14 K) kleiner als 1% von B_{Res} ist und damit vernachlässigt werden kann.

Nimmt man an, dass der g -Faktor keine Temperaturabhängigkeit zeigt und benutzt dann Gl. 2.57 zusammen mit den Q-Banddaten lässt sich das Anisotropiefeld B_A abschätzen. Man findet bei 12 K $B_A \approx 0.65$ T und bei 10 K $B_A \approx 1.4$ T. Eine detailliertere Analyse des Anisotropiefeldes und damit der Temperaturabhängigkeit des g -Faktor wie sie z.B. für ferromagnetische dünne Schichten in [131] und [132] gemacht wurde, ist für CeRuPO leider nicht möglich. Man benötigt dafür eine sehr hohe Genauigkeit der Resonanzfeldbestimmung, was in CeRuPO durch die große Linienbreite und metallische Linienform verhindert wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Intensität I_{ESR} ist in Abb. 3.16 gezeigt. Sie ist proportional zur Suszeptibilität χ , was besonders im Inset der Abbildung deutlich wird. Dort ist I_{ESR} in Abhängigkeit von χ für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Man findet einen linearen Zusammenhang $I_{\text{ESR}} \propto (\chi - \chi^0)$ mit $\chi_{\perp}^0 = 0.09 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $\chi_{\parallel}^0 = 1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in YbRh_2Si_2 gefunden [1] und weist daraufhin, dass die ESR in CeRuPO

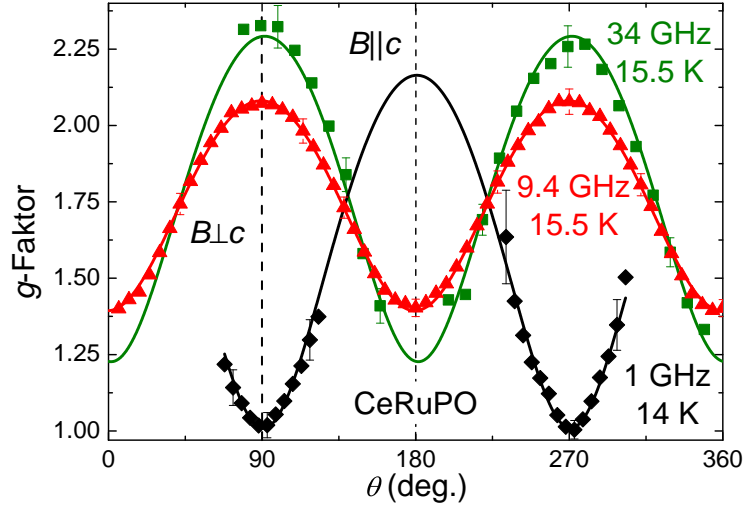


Abb. 3.17 – Anisotropie des g -Faktors bei verschiedenen Frequenzen (1 GHz, 14 K \blacklozenge ; 9.4 GHz, 15.5 K \blacktriangle ; 34 GHz, 15.5 K \blacksquare). θ bezeichnet den Winkel zwischen der c -Achse und dem magnetischen Feld B . Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Daten mit Gl. 2.21. Die 1 GHz Daten sind für eine Temperatur gezeichnet, bei der $g(\theta)$ um 90° gegenüber den Werten oberhalb 15 K verschoben ist.

eine intrinsische Eigenschaft ist. Dies ist insbesondere auch an der Winkel- und Temperaturabhängigkeit der ESR Parameter, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden, zu sehen.

3.3.1 Anisotropie und Temperaturverhalten des g -Faktors

Um die Anisotropie der ESR-Parameter zu bestimmen, wurden die Einkristalle um eine Achse in der Basalebene gedreht. Dabei wird der Winkel zwischen der c -Achse und dem magnetischen Feld B verändert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 3.17 für die verschiedenen Messfrequenzen dargestellt. Man findet das typische Verhalten des g -Faktors eines lokalen Moments in einer tetragonalen Umgebung, was sich sehr gut mit Gl. 2.21 anpassen lässt (durchgezogene Linien). Bei einer Rotation der Kristalle um eine Achse parallel zur c -Achse zeigt sich im Rahmen der Messgenauigkeit ein isotropes Verhalten.

Oberhalb von 18 K wird die Anisotropie des g -Faktors temperatur- und frequenzunabhängig, dort findet man für $g_{\parallel}=1.18$ und für $g_{\perp}=2.58$. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den aus Gl. 3.1 bestimmten Ergebnissen für einen Γ_6 -Grundzustand. Eine Übereinstimmung mit einem der Γ_7 -Zustände kann beim Vergleich der experimentellen Daten mit Abb. 3.5 auf S. 64 für jeden Wert des Mischungskoeffizienten ausgeschlossen werden. Die ESR-Resultate stehen also

im Einklang mit dem aus der Magnetisierung und spezifischen Wärme bestimmten Grundzustand von CeRuPO .

Die Anisotropie des g -Faktors zeigt ein bemerkenswertes Temperaturverhalten, nämlich eine Überkreuzung von $g_{\perp}(T)$ und $g_{\parallel}(T)$, welche in Abb. 3.18 zu sehen ist. Dieses Verhalten, das außer in CeRuPO nur in YbCo_2Si_2 beobachtet wurde [133], führt zu einer Phasenverschiebung von $g(\theta)$ um 90° . In Abb. 3.17 kann man das im Vergleich der 1 GHz-Daten mit den Daten der höheren Frequenzen, welche bei einer Temperatur aufgenommen wurden bei der die Phasenverschiebung noch nicht stattgefunden hat, deutlich sehen.

Im Fall $B \perp c$ verringert sich der g -Faktor kontinuierlich mit der bis weit unterhalb T_C sinkenden Temperatur. Diese Verringerung ist frequenzabhängig und für die niedrigste Frequenz am größten. Die Ursache für dieses Verhalten ist die ferromagnetische Kopplung der magnetischen Ce^{3+} -Momente, welche diese entlang der c -Achse ausrichten möchte. Das führt zu einer Abnahme des effektiven Feldes in der Basalebene und ein größeres externes magnetisches Feld wird benötigt um die Resonanzbedingung zu erfüllen. Als Folge beobachtet man einen kleiner werdenden ESR g -Faktor. Die Tatsache, dass dieser Effekt am größten für niedrige Frequenzen ist, hängt mit der Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung zusammen (siehe Abb. 3.2). Für die Messungen bei 34 GHz und $B \perp c$ wird das externe Magnetfeld zwischen 1 und 1.6 T verändert, welches größer ist als das Sättigungsfeld B_{c1} . Die Ce-Momente werden dann vor allem durch deren Komponente in der Basalebene bestimmt, wodurch der Kristallfeld-Grundzustand g_{\perp} dominiert. Bei den Messungen im L- und X-Band ist B_{Res} deutlich kleiner als B_{c1} , weshalb auch der Basalebenenbeitrag der Momente kleiner ist und sich somit g_{\perp} reduziert.

Eine phänomenologische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des g -Faktors in einem anisotropen Magneten verbindet den g -Faktor mit der statischen Volumenssuszeptibilität [134]. Dieses Verfahren wurde z.B. auf den uniaxialen Ferromagneten CrBr_3 angewendet und weist darauf hin, dass die ESR in konzentrierten Systemen die Resonanz einer kollektiven Mode des gekoppelten Spinsystems misst, und nicht wie im verdünnten Fall von Einzelioneneigenschaften bestimmt wird. Die Daten von YbRh_2Si_2 [135] und YbIr_2Si_2 [136] konnten mit den folgenden Gleichungen sehr gut beschrieben werden:

$$g_{\perp}(T) = g_{\parallel}^0 \sqrt{\frac{\chi_{\perp}(T)}{\chi_{\parallel}(T)}}, \quad (3.2)$$

$$g_{\parallel}(T) = \frac{(g_{\perp}^0)^2}{g_{\parallel}^0} \frac{\chi_{\parallel}(T)}{\chi_{\perp}(T)}. \quad (3.3)$$

Sie sind gültig, wenn die Magnetisierung proportional zum angelegten Feld ist. $g_{\perp, \parallel}^0$ gehören zum mikroskopischen g -Tensor und $\chi_{\perp, \parallel}$ bezeichnet die Suszeptibilität für $B \perp c$ und $B \parallel c$. Setzt man in diese Beziehungen die Suszeptibilität für 0.1 T (siehe

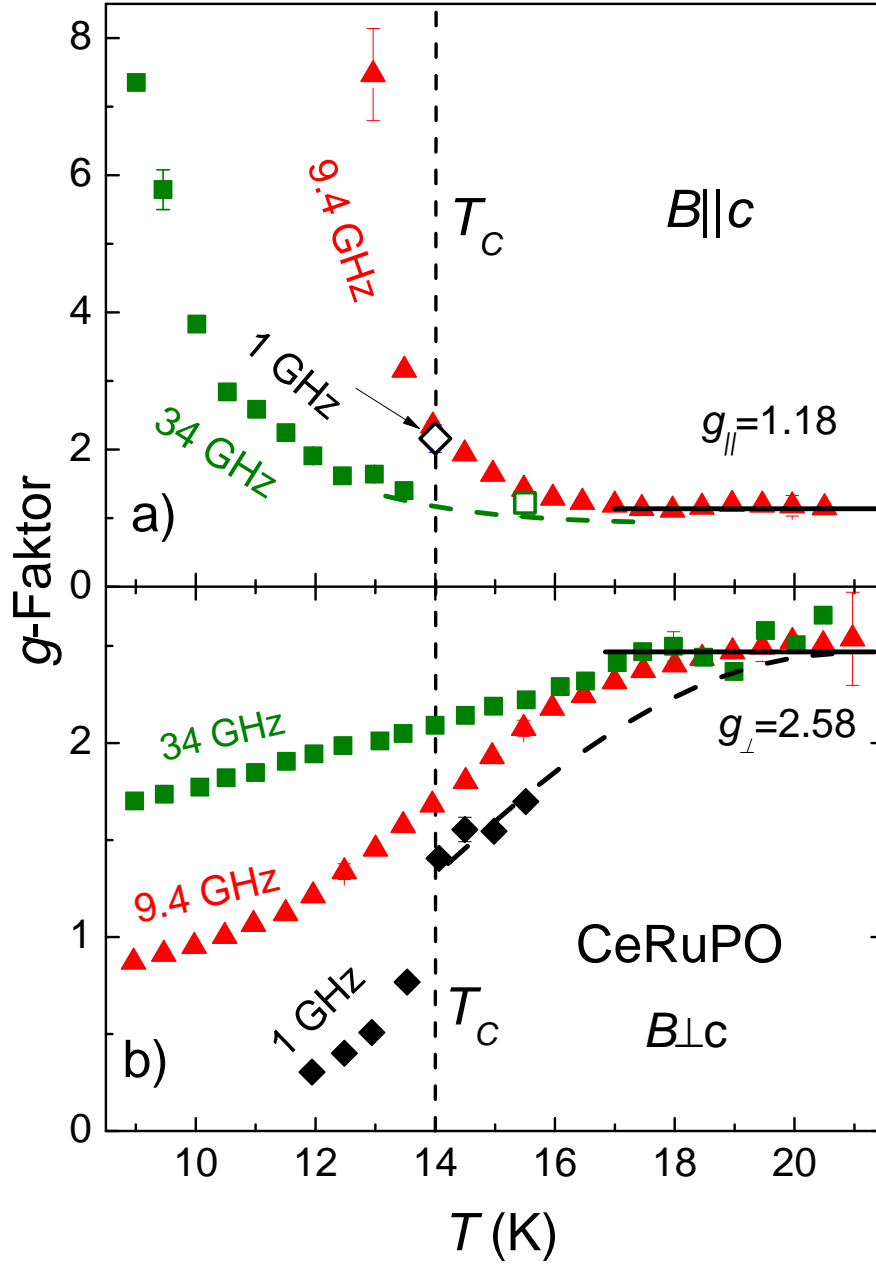


Abb. 3.18 – Temperaturabhängigkeit des g -Faktors von CeRuPO für $B||c$ (a) und $B\perp c$ (b) bei 1 \blacklozenge , 9.4 \blacktriangle und 34 GHz \blacksquare . Die gestrichelten Linien sind eine Extrapolation zu den 9.4 GHz Daten. Der Messpunkt \square bei 34 GHz, 15.5 K und $B||c$, sowie der Punkt \diamond bei 1 GHz, 14 K und $B||c$ ist durch Anpassung von Gl. 2.21 an die Winkelabhängigkeit des g -Faktors bestimmt worden (siehe Abb. 3.17).

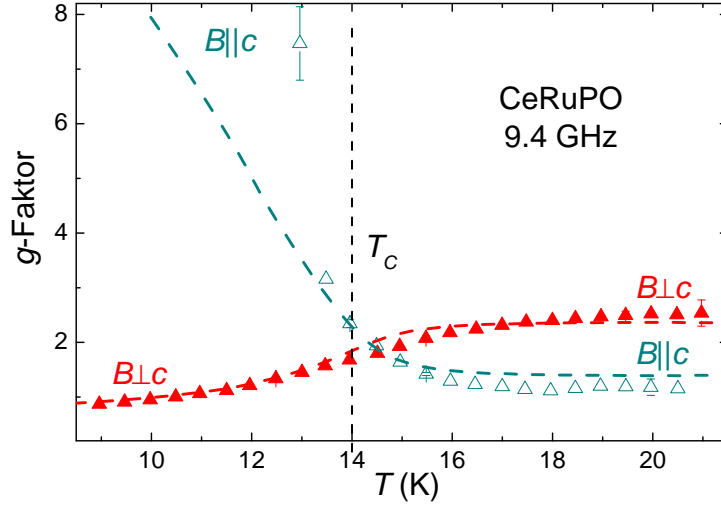


Abb. 3.19 – Temperaturabhängigkeit des g -Faktors für $B\perp c$ \blacktriangle und $B\parallel c$ \triangle zusammen mit den unter Benutzung der Suszeptibilitätsdaten für 0.1 T (siehe Abb. 3.3) aus Gl. 3.2 und 3.3 berechneten g -Faktoren (gestrichelte Linien).

Abb. 3.3) und die g -Faktoren für $T > 18$ K (siehe Abb. 3.18, $g_{\parallel}^0 = 1.18$, $g_{\perp}^0 = 2.58$) ein, findet man eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, was in Abb. 3.19 dargestellt ist. Die Abweichungen der gestrichelten Linien von den Daten ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass für die Messung der Suszeptibilität ein statisches Magnetfeld benutzt wurde, während B_{Res} sich von 0.3 bis 1 T für $B\perp c$ und von 0.6 bis 0.2 T für $B\parallel c$ ändert.

3.3.2 Anisotropie und Temperaturverhalten der Linienbreite

Nicht nur der g -Faktor zeigt eine ausgeprägte Anisotropie, sondern auch die Linienbreite. In Abb. 3.20 ist dies deutlich zu sehen: das Bild zeigt die Linienbreite in Frequenzeinheiten Γ_{Spin} für 9.4 GHz, wie sie aus Gl. 2.23 errechnet wurde. Man sieht deutlich, dass die Relaxationsrate für die $B\parallel c$ -Orientierung doppelt so groß ist wie für $B\perp c$. Ein ähnliches Verhalten ist auch in YbRh_2Si_2 [137] und YbIr_2Si_2 [87] zu finden. Alle drei Verbindungen zeigen um $B\perp c$ ein flaches Plateau, gefolgt von einem starken Anstieg, der ca. $30\text{--}40^\circ$ vor $B\parallel c$ beginnt.

Um zu bestimmen, welchen Beitrag die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Linienbreite in CeRuPO hat, wurde diese mit Hilfe von Gl. 2.30 abgeschätzt. Die dafür notwendige Austauschkopplung ist mit der Weiss'schen Molekularfeldgleichung $3k_B\Theta_W = JzS(S+1)$ berechnet worden (z : Anzahl der NN und ÜNN). Θ_W wurde für beide Feldorientierungen aus Ref. [116] übernommen. Unter Beachtung der NN und ÜNN ergibt sich allein aus der Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Linienbreite in derselben Größenordnung wie die experimentell beobachtete (≈ 5 GHz).

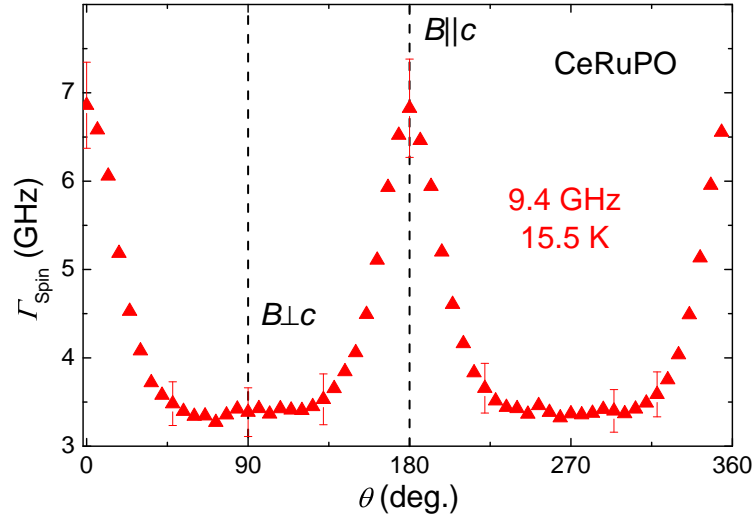


Abb. 3.20 – Winkelabhängigkeit der ESR Linienbreite Γ_{Spin} bei 9.4 GHz \blacktriangle und $T=15.5$ K. θ bezeichnet den Winkel zwischen der c -Achse und dem magnetischen Feld B .

Doch die Austauschkopplung führt zu einer Verschmälerung um mindestens zwei Größenordnungen, da $\omega_{ex} \geq 100$ GHz ist. Dieser Beitrag zur Linienbreite ist also vernachlässigbar.

Abb. 3.21 zeigt die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Linienbreite in CeRuPO. Eine Auswertung der Daten konnte für die Orientierung von $B \perp c$ bei allen Frequenzen vorgenommen werden. Bei $B \parallel c$ ist das Signal wegen der geringeren Empfindlichkeit bei 1 GHz nicht messbar und die Linienbreite bei 34 GHz zu groß ($\Delta B \geq 600$ mT), um sie genau genug bestimmen zu können. Im Temperaturbereich um den ferromagnetischen Phasenübergang (13.5-15.5 K) beobachtet man ein interessantes Frequenz- und Temperaturverhalten der Linienbreite. Während ΔB für $B \perp c$ bei 9.4 und 34 GHz keine Anomalie bei T_C zeigt, findet man für 1 GHz ($B \perp c$) und 9.4 GHz ($B \parallel c$) einen deutlichen Anstieg, wenn man die Temperatur unter 15.5 K reduziert. Dieses Verhalten ist typisch für die ESR an einem ferromagnetischen Phasenübergang und wird in vielen Verbindungen wie z.B. Gd [138], Ni [139], CrBr₃ [140, 141] und CdCr₂Se₄ [107] beobachtet. Es wird auch als „critical speeding-up“ der Spin-Relaxationszeit bezeichnet [107] und hat seine Ursache in den kritischen Fluktuationen des ferromagnetischen Ordnungsparameters. Diese heben die Austauschverschmälerung der Linienbreite teilweise auf und es kommt zu einer Verbreiterung, wenn man sich dem Phasenübergang nähert. Da die kritischen Fluktuationen im Ferromagneten von einem externen magnetischem Feld unterdrückt werden, beobachtet man das „critical speeding-up“ nur unter der Bedingung $B_{\text{Res}} \gg B_{\text{ex}}(a/\xi)^{5/2}$ [140], welche das Austauschfeld B_{ex} enthält. Im Fall von CeRuPO kann diese Bedingung das Verhalten

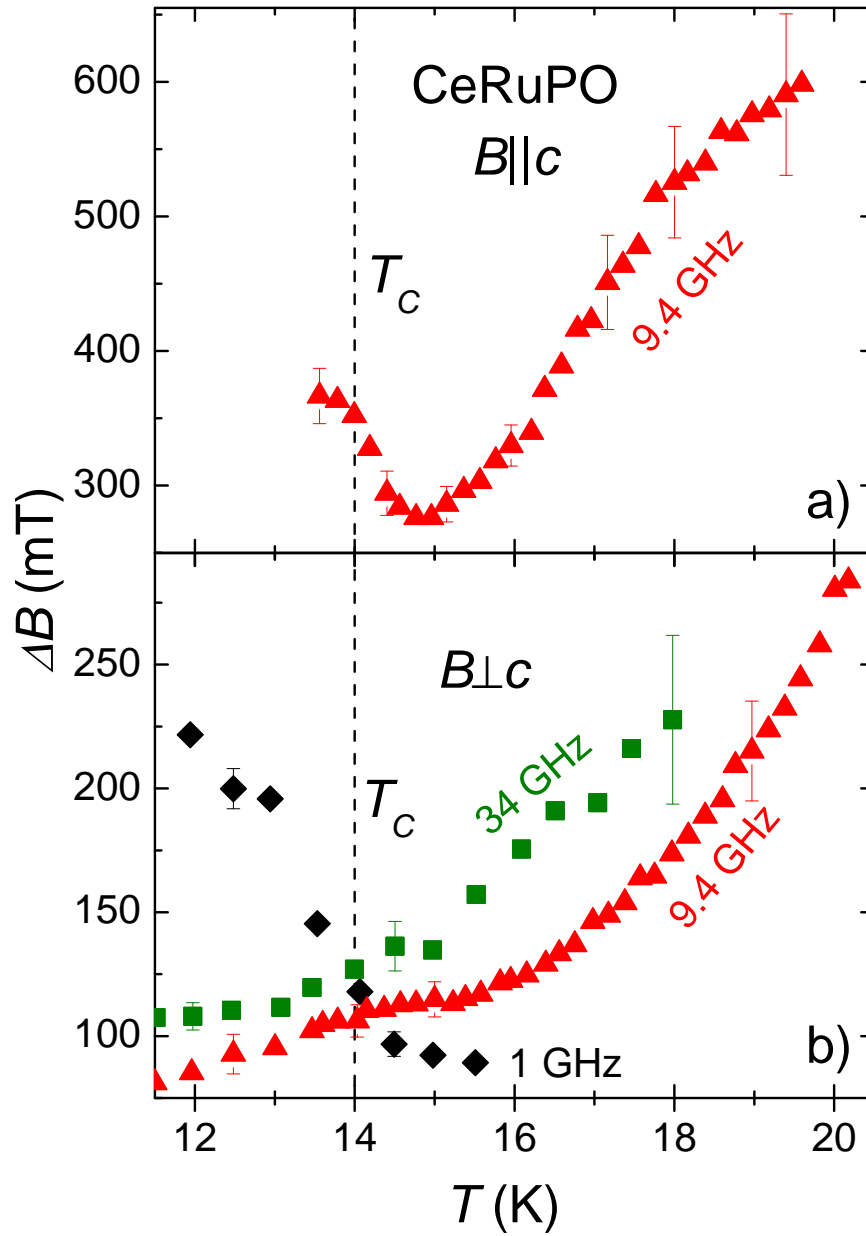


Abb. 3.21 – Temperaturabhängigkeit der ESR Linienbreite ΔB für $B \parallel c$ (a) und $B \perp c$ (b) bei 1 \blacklozenge , 9.4 \blacktriangle , und 34 GHz \blacksquare .

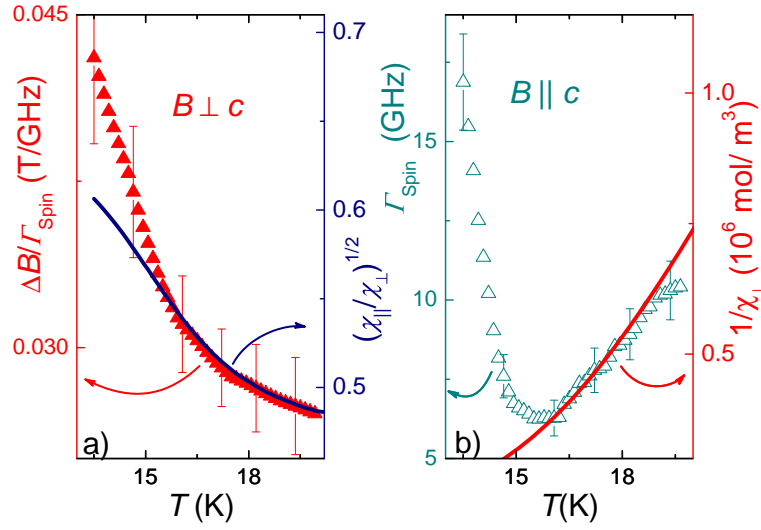


Abb. 3.22 – Die Darstellung zeigt für 9.4 GHz den Zusammenhang der Relaxationsrate Γ_{Spin} und der Linienbreite ΔB mit der Volumenssuszeptibilität χ (siehe Text & [134]).

der Linienverbreiterung bei T_C qualitativ erklären. Anhand der Daten in Abb. 3.21 b) sieht man, dass $B_{\text{ex}}(a/\xi)^{5/2}$ größer sein muss als das Resonanzfeld bei 1 GHz (≈ 60 mT) und ungefähr gleich oder kleiner für die Daten bei 9.4 GHz (≈ 300 mT) und 34 GHz (≈ 1100 mT). Die Winkelabhängigkeit der X-Band-Daten legt nahe, dass die kritischen Fluktuationen unterdrückt, bzw. $B_{\text{ex}}(a/\xi)^{5/2}$ im Vergleich zu B_{Res} reduziert werden, wenn man die Probe von $B \parallel c$ nach $B \perp c$ dreht.

Erhöht man die Temperatur über 15.5 K, beobachtet man für die X- und Q-Band-Daten einen Anstieg der Linienbreite mit der Temperatur, der für $B \parallel c$ besonders stark ist: (68 ± 4) mT/K. Dasselbe Modell, das die Temperaturabhängigkeit des g -Faktors beschreibt (siehe Kapitel 3.3.1), macht auch Aussagen über die Linienbreite. Nach Huber [134, 142] ist in einem uniaxialen System wie CeRuPO die Relaxationsrate $\Gamma_{\text{Spin}}^{\parallel}$ für Messungen mit B_{Res} entlang der Symmetrieachse umgekehrt proportional zur Volumenssuszeptibilität senkrecht zur Symmetrieachse: $\Gamma_{\text{Spin}}^{\parallel} \propto \chi_{\perp}^{-1}$. Die Relaxationsrate senkrecht zur Symmetrieachse wird dagegen von dem Verhältnis $(\chi_{\parallel} / \chi_{\perp})^{1/2}$ bestimmt. Es gilt dann $\Delta B_{\perp} / \Gamma_{\text{Spin}}^{\perp} \propto (\chi_{\parallel} / \chi_{\perp})^{1/2}$ [134]. Um zu überprüfen, ob die Vorhersagen des Modells auch für die Linienbreite zutreffen, sind die genannten Größen in Abb. 3.22 dargestellt. Für $B \perp c$ erkennt man deutlich, dass die beiden Größen oberhalb von ≈ 15.5 K zueinander proportional sind. Eine vergleichbar gute Übereinstimmung gilt auch für $\Gamma_{\text{Spin}}^{\parallel}$ und der inversen Suszeptibilität bei $B \parallel c$. Der Anstieg der Linienbreite mit der Temperatur oberhalb von 15.5 K lässt sich also mit dem Temperaturverhalten der Suszeptibilität in Verbindung bringen. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass andere Relaxationsmechanismen wie Korringa- oder Orbach-Prozess keine Rolle spielen [142]. Man kann die X- und Q-Band-Daten für $B \perp c$ und $T > 15$ K zwar

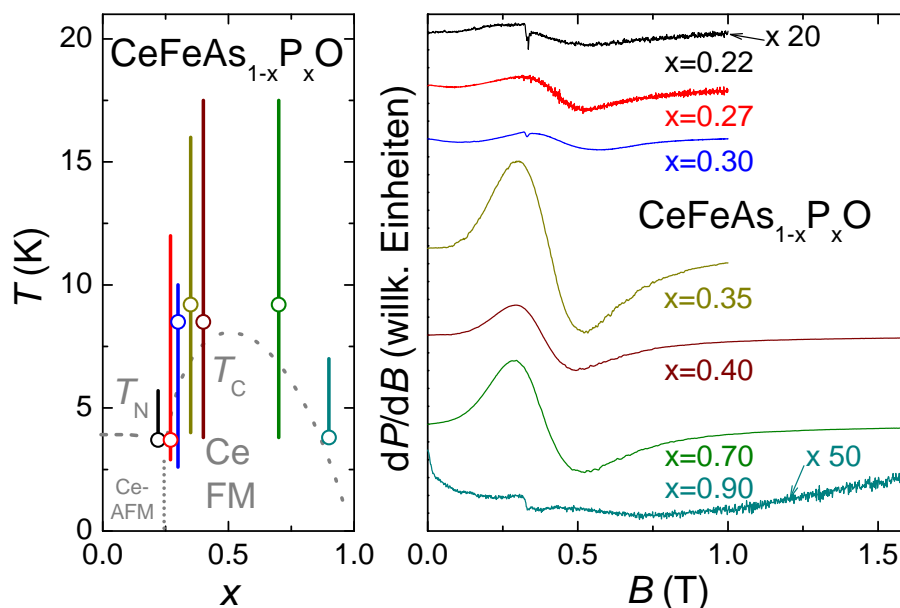


Abb. 3.23 – Die Darstellung zeigt die Beobachtbarkeit der ESR in Abhängigkeit der P-Dotierung in $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$. Im rechten Teil sind die nicht normierten Spektren der einzelnen P-Konzentrationen aufgetragen. Es wurde jeweils das Spektrum mit der geringsten Linienbreite für die Darstellung ausgewählt. Der linke Teil zeigt einen Ausschnitt des Phasendiagramms von $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ (siehe Abb. 3.9). Die senkrechten Linien markieren den Temperaturbereich, in dem eine ESR beobachtet wurde. Der offene Kreis zeigt die Temperatur an, bei der die Spektren im rechten Teil aufgenommen wurden.

mit Gl. 2.37 (Orbach-Prozess) anpassen, findet aber keine Fitparameter, die zu Größen anderer Messmethoden (Kristallfeldschema) passen würden.

3.4 Entwicklung der ESR in der Dotierungsreihe $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$

Die Ergebnisse in Kapitel 3.2 und die daraufhin entwickelten Theorien betonen die Wichtigkeit ferromagnetischer Korrelationen für die Beobachtbarkeit der ESR in Kondogittersystemen. Die Dotierung von CeFeAsO mit P führt zu einem Übergang von antiferromagnetischer zu ferromagnetischer Ordnung der lokalen Ce-Momente. Damit bietet sich eine Möglichkeit, den Zusammenhang der ESR in Kondogittern mit ferromagnetischen Korrelationen in einem weiteren System zu untersuchen.

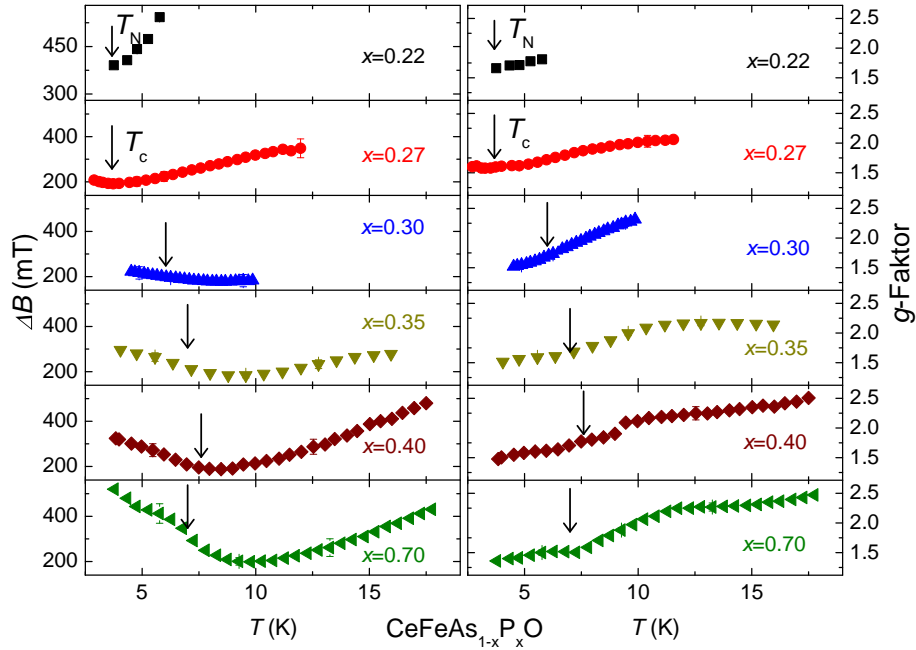
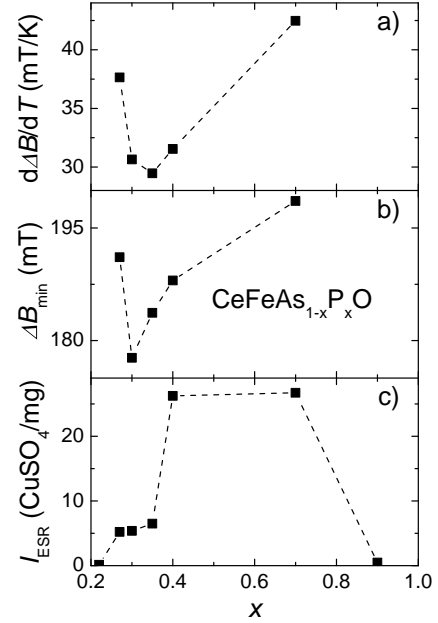


Abb. 3.24 – Temperaturabhängigkeit der Linienbreite (links) und des g -Faktors (rechts) der gemessenen $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ -Pulverproben. Die Pfeile markieren die Curie-Temperatur T_C bzw. die Néel-Temperatur T_N der einzelnen Proben.

Die Messungen wurden an poly- und einkristallinen Proben³ vorgenommen. Abb. 3.23 zeigt bei welcher P-Konzentration ein ESR-Signal zu beobachten ist. Im rechten Teil der Darstellung sind die Signale der einzelnen Proben dargestellt. Es wurden jeweils die Signale mit der kleinsten Linienbreite ausgewählt. Der linke Teil zeigt noch einmal einen Ausschnitt aus dem Phasendiagramm der Dotierungsreihe (siehe auch Abb. 3.9). Die senkrechten Linien markieren den Temperaturbereich, in dem ein ESR-Signal beobachtet werden kann. Der offene Kreis zeigt die Temperatur an, bei der die Spektren im rechten Teil aufgenommen wurden. Alle Proben mit $x < 0.22$ zeigen kein ESR-Signal, egal ob Ein- oder Polykristalle. Erst an der Grenze zum Ferromagnetismus zeigt sich bei $x = 0.22$ in einem kleinen Temperaturbereich ein Signal mit geringer Intensität. Mit der Stabilisierung des Ferromagnetismus (siehe Abb. 3.8) steigt auch die Intensität der ESR-Spektren deutlich an, und man findet wohldefinierte Signale bis zu einer P-Konzentration von 70 %. Gleichzeitig werden die ESR-Signale auch über einen größeren Temperaturbereich sichtbar. Zwischen $x=0.70$ und $x=0.90$ findet eine starke Verbreiterung statt. Im reinen CeFePO wurde in keiner Probe ein ESR-Signal gefunden, unabhängig von der Herstellung und Beschaffenheit.

³Eine Auflistung aller untersuchten Proben befindet sich im Anhang Tab. A.1.

Abb. 3.25 – Die Darstellung zeigt den Anstieg der Linienbreite (oben) oberhalb des Minimums (siehe Abb. 3.24), die minimale Linienbreite ΔB_{\min} (mitte) und die ESR-Intensität in Einheiten des verwendeten CuSO_4 -Standards pro mg Probenmasse (unten) in Abhängigkeit der P-Konzentration der untersuchten $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ -Proben.



In Abb. 3.24 ist die Temperaturabhängigkeit des g -Faktors und der Linienbreite aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass alle Konzentrationen einen ähnlichen Temperaturverlauf zeigen. Für die Linienbreite findet man, außer für die antiferromagnetische Probe mit $x = 0.22$, ein deutliches Minimum kurz oberhalb von T_C . Wie bereits im Fall von CeRuPO erwähnt, ist das ein typisches Verhalten der ESR-Linienbreite in Ferromagneten. Dieses Minimum gibt die Temperatur an, unterhalb derer die Linienverbreiterung von den kritischen Fluktuationen des magnetischen Phasenübergangs bestimmt wird. Oberhalb des Minimums steigt ΔB linear mit der Temperatur an. Dieser Anstieg ist für $x = 0.30$ am kleinsten und für $x = 0.70$ am größten. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch der Wert der Linienbreite am Minimum ΔB_{\min} : er ist für $x = 0.27$ am kleinsten und für $x = 0.70$ am größten. Die beiden Größen sind in Abb. 3.25 gezeigt. Man sieht dort auch, dass ΔB_{\min} für $0.22 \leq x \leq 0.70$ nur ca. 11 % variiert.

Auch in der Temperaturabhängigkeit des g -Faktors zeigt sich für alle gemessenen Konzentrationen ein ähnliches Verhalten. Der g -Faktor der unterschiedlichen Proben beim jeweiligen T_C ist $g = (1.6 \pm 0.1)$ und variiert für die verschiedenen P-Konzentrationen je nach der Verschiebung durch die inneren Felder.

Um die Intensität der ESR-Signale I_{ESR} der unterschiedlichen Konzentrationen miteinander vergleichen zu können, wurde diese mit einem CuSO_4 -Standard normiert. Die Intensität ist proportional zur Suszeptibilität der Proben und damit auch temperaturabhängig, deshalb wurde der jeweilige Wert bei T_C für den Vergleich ausgewählt. Wie man in Abb. 3.25 (unten) sieht, steigt die Intensität der ESR mit dem Erstarken der ferromagnetischen Phase an, und wird dann auch zusammen mit T_C wieder kleiner.

3.4.1 $\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$ - Supraleitung und Ferromagnetismus

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der ESR-Messung an $\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$ -Einkristallen vorgestellt. Diese zeigen neben mehreren Phasenübergängen eine Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus unterhalb von $T_{c2} = 4$ K (siehe Abb. 3.9 und 3.12).

In Abb. 3.26 sind typische ESR-Spektren der untersuchten Probe dargestellt. Wie in CeRuPO sind die Signale für $B\parallel c$ deutlich breiter als für $B\perp c$. Oberhalb von $T = 8$ K findet man ein wohldefiniertes metallisches Lorentzsignal. Unterhalb von 8 K werden für beide Orientierungen starke Anomalien sichtbar: für $B\perp c$ erscheint ein zweites Signal, was sich mit sinkender Temperatur zu höheren Feldern verschiebt. Gleichzeitig erscheint für $B\parallel c$ ein ausgeprägtes Minimum im Spektrum bei 180 mT, dessen Position nur wenig temperaturabhängig ist. Während das $B\parallel c$ -Minimum bei ca. 6 K wieder verschwindet, bleibt das zweite Signal für $B\perp c$ bis mindestens 4 K sichtbar. Unterhalb von 4 K erschwert das starke Rauschen den Nachweis dieses Signals. Die Ursache für diese Anomalien sind höchstwahrscheinlich drei Phasenübergänge bei $T_{c1} = 8.5$ K, $T_N = 6.2$ K und $T_{c2} = 4$ K, die diese Probe zeigt (siehe Abb. 3.12, S. 70). Das $B\parallel c$ -Minimum korreliert mit einer Stufe, die in der Feldabhängigkeit der Magnetisierung beobachtet wird [143]. Um den Einfluss dieser Anomalien auf die Fittergebnisse abzuschätzen, wurde für $B\perp c$ ein Fit mit zwei Lorentzlinien nach Gl. 2.12 (2L-Fit, siehe grüne gestrichelte Linie in Abb. 3.26) durchgeführt. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Abb. 3.27 im Vergleich mit dem Ergebnis des Fits mit einer Lorentzlinie (1L-Fit) gezeigt. Im Vergleich zum 2L-Fit ist die Linienbreite des Hauptsignals, welche aus dem 1L-Fit hervorging, um ca. 50 mT größer und die Anomalie ist um ca. 1 K verschoben. Der g -Faktor des 1L-Fits ist oberhalb von 6 K um ca. 0.3 kleiner als der aus dem 2L-Fit gewonnene. Das zusätzliche Signal (siehe Pfeile in Abb. 3.26) zeigt keinen Einfluss der Phasenübergänge. Die Linienbreite ist zwischen 4.5 und 7 K temperaturunabhängig und der g -Faktor steigt linear mit der Temperatur. Das Minimum bei 180 mT für $B\parallel c$ konnte aufgrund seiner Form nicht mit Gl. 2.12 angepasst werden und wurde von den Fits ausgenommen.

Der Einfluss der Phasenübergänge bei T_{c1} , T_N und T_{c2} ist besonders im Temperaturverhalten des Hauptsignals zu beobachten. Um dies zu verdeutlichen, zeigt Abb. 3.28 neben $\Delta B(T)$ a) und $g(T)$ b) noch einmal Abb. 3.12 c). Die g -Faktoren zeigen oberhalb von T_{c1} ein ähnliches Verhalten wie in CeRuPO : g_{\perp} verringert sich mit sinkender Temperatur, während g_{\parallel} divergiert. Beide g -Faktoren kreuzen sich etwa bei T_{c1} . Bei CeRuPO ist dieser Kreuzungspunkt etwa 0.5 K oberhalb von T_C . Unterhalb von T_{c1} zeigen die Temperaturverläufe der g -Faktoren verschiedene Minima und Maxima, die wahrscheinlich von den sich ändernden internen Feldern bestimmt sind. Aus der Ähnlichkeit im Temperaturverhalten und den Werten der g -Faktoren bei hohen Temperaturen kann man schließen, dass CeRuPO und $\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$ den gleichen Grundzustand (Γ_6) besitzen. In

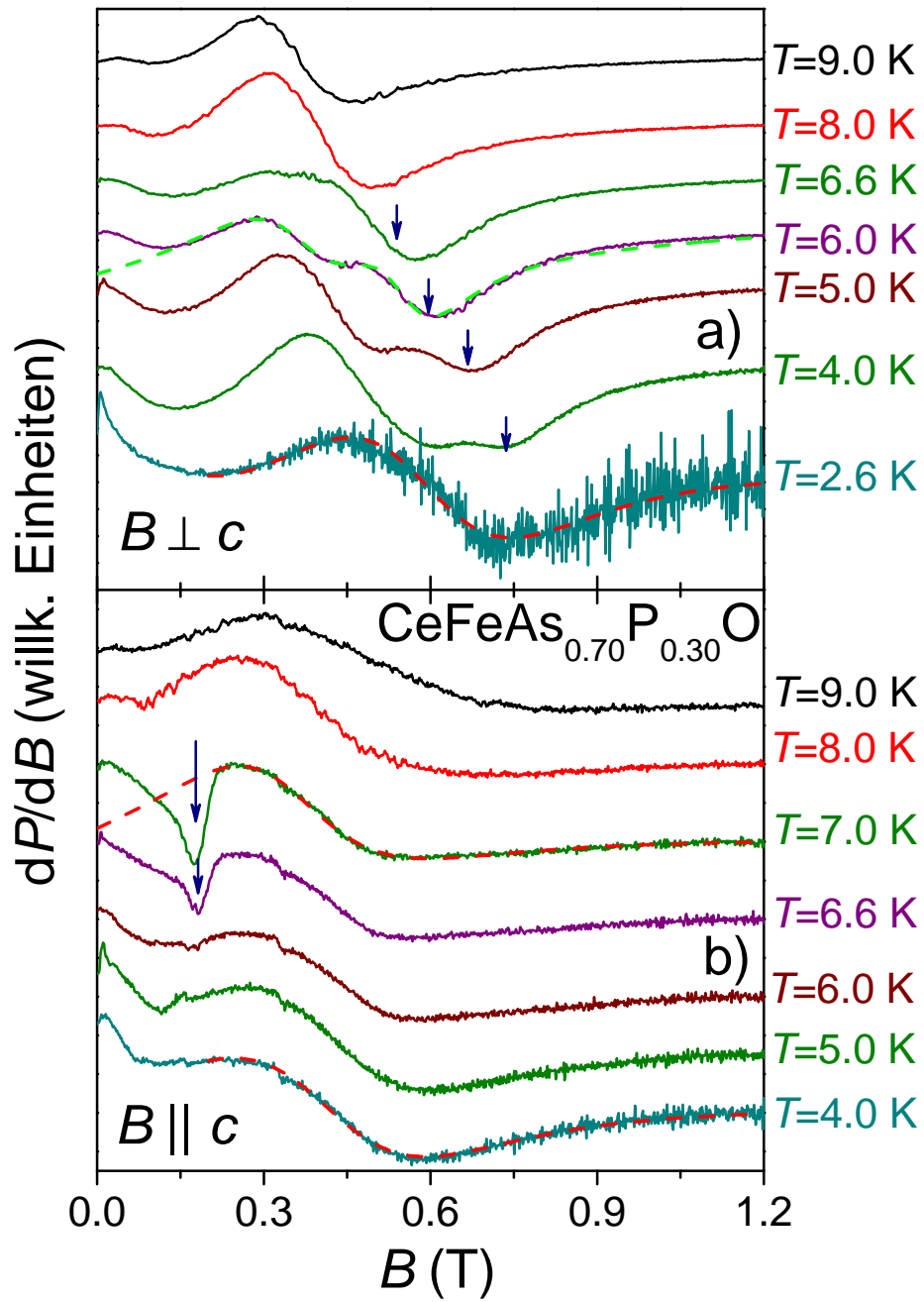


Abb. 3.26 – Typische ESR-Spektren der $\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$ -Kristalle für verschiedene Temperaturen und Orientierungen des magnetischen Feldes. Die Spektren wurden bei 9.4 GHz aufgenommen. Die gestrichelten roten und grünen Linien zeigen jeweils einen Fit mit Gl. 2.12, wobei die grüne Linie einen Fit mit 2 Lorentzlinien zeigt. Die Pfeile zeigen die Position verschiedener Anomalien in den Spektren. Für $B \perp c$ zeigt sich unterhalb 7 K ein zweites Signal und für $B \parallel c$ ein scharfes Minimum. Die schwache Struktur bei 0.33 T gehört zum Hintergrundsignal des Resonators.

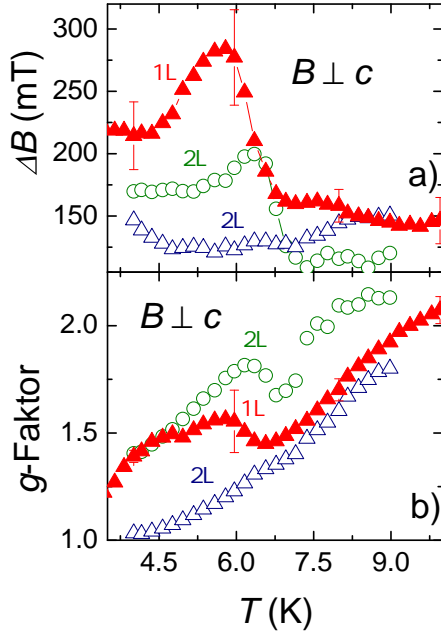


Abb. 3.27 – Gezeigt sind der Temperaturverlauf der Linienbreite und des g -Faktors, gewonnen aus einem Fit mit einer Lorentzlinie \blacktriangle sowie einem Fit mit zwei Lorentzlinien. \circ bezeichnet das Haupt-signal und \triangle das zusätzliche Signal (siehe Pfeile in Abb. 3.26 a).

der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten findet man bei T_{c1} und T_{c2} nur eine Anomalie für $B \parallel c$ bei T_{c1} . Unterhalb von T_N steigt dagegen die Linienbreite für beide Orientierungen an und ΔB_{\perp} zeigt ein Maximum bei ca. 6 K, während ΔB_{\parallel} für $T < 6$ K konstant bleibt. Die beiden Linienbreiten sind oberhalb von T_{c1} im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu konstant, im Gegensatz zu CeRuPO , wo ΔB_{\perp} ΔB_{\parallel} oberhalb von T_C mit der Temperatur ansteigen.

Die Winkelabhängigkeiten von g und Γ_{Spin} sind in Abb. 3.29 für $T = 8$ K dargestellt. Wie auch in CeRuPO und den Yb-Verbindungen ist die Linienbreite für $B \parallel c$ deutlich größer als für $B \perp c$. Der g -Faktor zeigt das typische Verhalten eines tetragonalen Systems. Allerdings findet man eine Abweichung für $B \parallel c$, die auf die Kreuzung von $g_{\parallel, \perp}$ zurückzuführen ist. In CeRuPO findet man unterhalb der Kreuzungstemperatur der g -Faktoren (14.5 K) ein ähnliches Verhalten (nicht gezeigt). Das Verhalten von Γ_{Spin} unterscheidet sich etwas von dem in CeRuPO , wo man für Winkel um $B \perp c$ herum ein Plateau beobachtet (siehe Abb. 3.20). $\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$ zeigt dagegen ein zusätzliches Maximum bei $B \perp c$, dessen Ursache in einer g -Faktor Verteilung aufgrund von Kristallfeldvariationen zwischen den Ce-Atomen liegen könnte [144].

Die supraleitende Phase wird auch in der Absorption der Mikrowellen sichtbar. Dies ist aber keine Resonanz sondern eine erhöhte Absorption durch die Dynamik des magnetischen Flusses und der Abschirmströme in Typ II Supraleitern [145]. Wie in Abb. 3.30 zu sehen ist, beobachtet man bei kleinen Feldern ($B < B_{c1}$), also innerhalb der Meißner-Phase, einen starken Anstieg der Absorption der bei B_{c1} sein Maximum erreicht. In der Shubnikov-Phase nimmt die nichtresonante

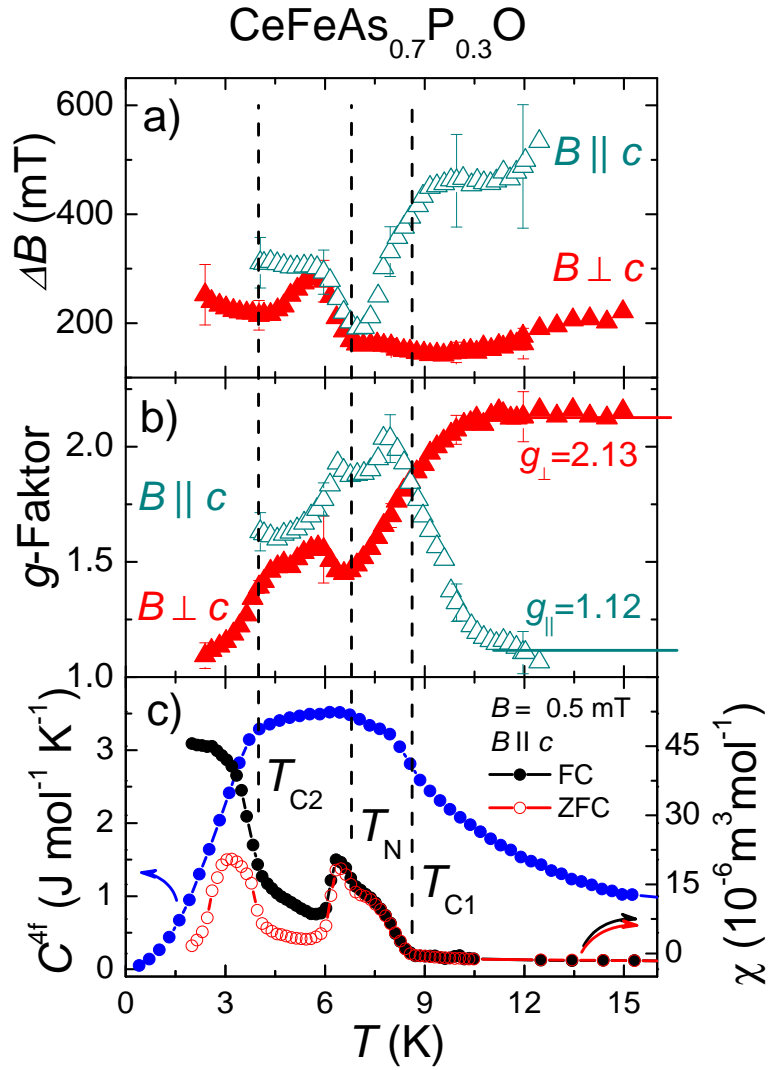


Abb. 3.28 – Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔB a) und des g -Faktors b) für $B \perp c$ \blacktriangle und $B \parallel c$ \triangle . Die unterste Darstellung zeigt noch einmal Abb. 3.12 zum Vergleich. Die gestrichelten Linien markieren die beobachteten magnetischen Phasenübergänge. (c) aus [115])

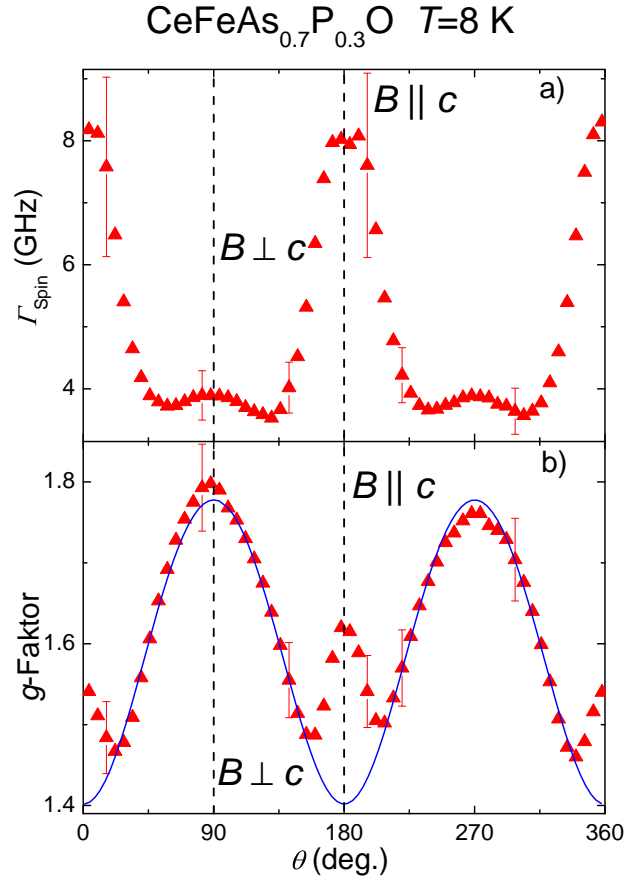


Abb. 3.29 – Winkelabhängigkeit der Linienbreite Γ_{Spin} a) und des g -Faktors b) bei $T = 8$ K. θ bezeichnet den Winkel zwischen der c -Achse und dem magnetischen Feld B . Die durchgezogene Linie in b) ist eine Anpassung der Daten mit Gl. 2.21, wobei für den Fit die Punkte um $B \parallel c$ ignoriert wurden.

Absorption exponentiell mit steigendem Feld ab und verschwindet dann bei B_{c2} vollständig. Aus den gezeigten Spektren lässt sich ein B_{c1} von ca. 6 mT bei der tiefsten gemessenen Temperatur ablesen. Eine Anisotropie von B_{c1} ist in dem Temperaturbereich der Messungen nicht zu beobachten, was auch mit den Messungen von B_{c2} [115] übereinstimmt.

Das ESR-Signal ist für $B \perp c$ auch in der supraleitenden Phase noch beobachtbar. Bei einer einfachen Überlegung würde man aber erwarten, dass sich aufgrund der höheren Leitfähigkeit die Eindringtiefe drastisch verringert, und damit die Intensität kleiner wird sowie das D/A-Verhältnis (siehe Kapitel 2.1.1) auf 1 steigt. In einem Typ II Supraleitern wie $\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$ passiert aber genau das Gegenteil (siehe Abb. 3.31): unterhalb von T_C steigt das D/A-Verhältnis nicht, sondern fällt sogar auf Null. Die Intensität zeigt keine Auswirkung der

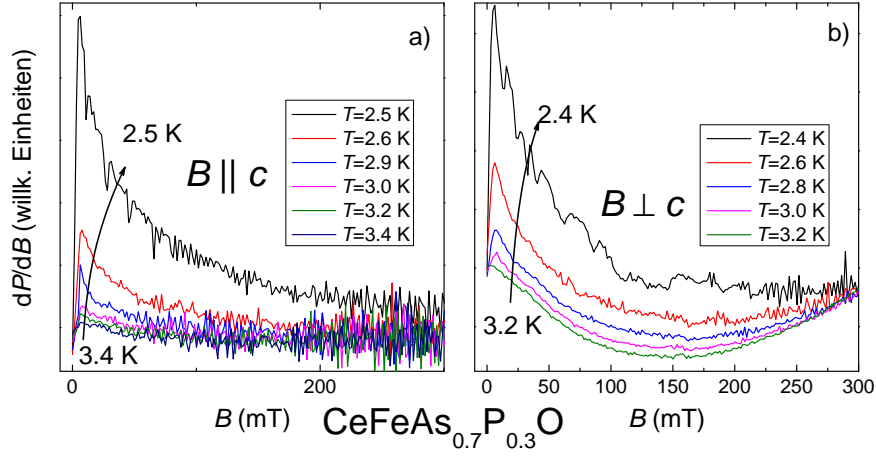


Abb. 3.30 – Nicht resonante Absorption der Mikrowelle in der supraleitenden Phase von $\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$ für verschiedene Temperaturen und Feldorientierungen.

Supraleitung und steigt unterhalb T_C leicht mit sinkender Temperatur an. Der Grund für diese Beobachtungen ist wahrscheinlich die Änderung der effektiven Eindringtiefe der Probe: man misst die Resonanz des Cers nur noch von den nicht supraleitenden Teilen der Probe, also innerhalb der London-Eindringtiefe und in den Flussschläuchen der Shubnikov Phase. Außerdem versetzt die Mikrowelle die Enden der Flussschläuche in „Schwingungen“ und diese setzen sich aufgrund der Elastizität der Flussschläuche ins Innere der Probe fort [146, 147].

Neben $\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$ gibt es im Moment zwei weitere supraleitende Eisen-Pniktide für die die ESR untersucht wurde. Das ist zum einen $\text{Eu}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [148] und zum anderen $\text{GdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [149], wobei für letztere Verbindung keine Daten unterhalb T_C ausgewertet wurden. In $\text{Eu}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ findet man eine Übereinstimmung der ESR-Relaxation mit der NMR-Relaxation von ^{57}Fe und ^{75}As in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$. $1/(t_1 T)$ zeigt in beiden Messmethoden ein Maximum bei T_C , gefolgt von einem Abfall mit der Temperatur unterhalb von T_C .

$\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$ zeigt allerdings ein anderes Verhalten für $1/(t_1 T)$. Wie in Abb. 3.31 dargestellt, steigt diese Größe mit sinkender Temperatur auch unterhalb von T_{c2} stark an. Dagegen ist das Temperaturverhalten des D/A-Verhältnisses und Γ_{Spin} in $\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$ und $\text{Eu}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ähnlich: Γ_{Spin} wird unterhalb T_C mit sinkender Temperatur kleiner, durchläuft dann bei ca. $3/4 T_C$ ein Minimum, um dann mit weiter sinkender Temperatur wieder anzusteigen.

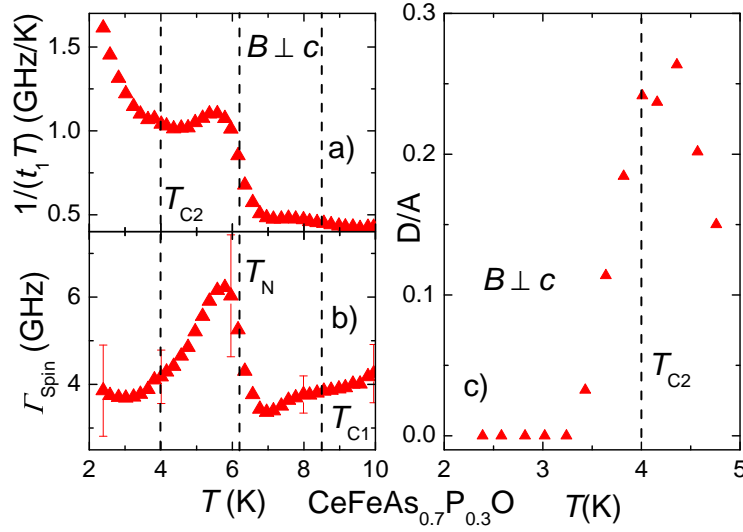


Abb. 3.31 – Die Darstellung zeigt die Temperaturabhängigkeit von $1/(t_1 T)$ a), Γ_{Spin} b) und dem D/A -Verhältnis für $B \perp c$ in $\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$.

3.5 Zusammenfassung ESR in CeTPO und $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$

In den Kapiteln 3.2-3.4 wurden die Ergebnisse der ESR in den Cer-Oxypniktiden CeRuPO , CeOsPO und der Dotierungsreihe $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ vorgestellt. In allen Proben, die eine Resonanz zeigten, konnte diese mit den Ce^{3+} -Ionen assoziiert werden. Dieser Fakt ist an sich schon bemerkenswert, da es bisher nur zwei Beispiele metallischer Ce-Verbindungen in der Literatur gab, die eine Ce-Resonanz zeigen. Die Anisotropie des g -Faktors bestätigt die in anderen Messungen (z.B. Magnetisierung) gefundene Γ_6 -Symmetrie der Ce-Grundzustandswellenfunktion in allen untersuchten Verbindungen.

Die Untersuchungen und der Vergleich von CeRuPO und CeOsPO konnten entscheidende Hinweise für das Verständnis der ESR in Kondogitter-Systemen liefern. Sie zeigten die Bedeutung ferromagnetischer Korrelationen für die Beobachtbarkeit der ESR in diesen Verbindungen mit stark korrelierten Elektronen. Diese Ergebnisse führten zur Entwicklung mehrerer theoretische Betrachtungen, die die ESR in Kondogittern zumindest teilweise erklären konnten (siehe Kapitel 2.4) und vor allem die Wichtigkeit ferromagnetischer Korrelationen im Zusammenspiel mit der in Kondogittern auftretenden Gitterkohärenz betonen [92, 93, 86].

Die ESR von CeRuPO lässt sich sehr gut mit der phänomenologischen Theorie von Huber [134] beschreiben, welche Vorhersagen über die Temperaturabhängigkeit der ESR-Parameter eines gekoppelten Spinsystems in anisotropen Magneten macht. Sowohl die g -Faktoren als auch die Linienbreiten für $B \perp c$ und $B \parallel c$ folgen

den Voraussagen dieses Modells. Die beiden Parameter werden dafür mit der magnetischen Suszeptibilität der Probe in Verbindung gebracht.

Auf den ersten Blick folgen die ESR-Messungen der verschiedenen Konzentrationen in $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ den Theorien zur ESR in Kondogitter-Systemen. Die Beobachtbarkeit der ESR ist hier eng mit dem Auftreten des Ferromagnetismus im Phasendiagramm verbunden, was die Annahmen von Abrahams und Wölflé [92, 93] sowie Kochelaev *et al.* [86] bestätigt. Allerdings ist die Existenz eines deutlichen ESR-Signals bei einer P-Konzentration von 22 % eine Besonderheit, denn es gibt bisher keinerlei Hinweise auf Ferromagnetismus oder ferromagnetische Korrelationen. Außerdem ist die Kondowechselwirkung nicht wesentlich stärker als in CeFeAsO . In beiden Modellen ist für die Beobachtbarkeit der ESR die Kondowechselwirkung bzw. renormalisierte Masse und das Wilson-Verhältnis R_W wichtig. Beide Größen nehmen für $x \geq 0.9$ stark zu und man würde damit eine Verschmälerung der Signale erwarten, welche allerdings nicht beobachtet wird. Das ESR-Signal für $x = 0.9$ ist deutlich breiter als für die anderen Konzentrationen und verschwindet vollständig für reines CeFePO .

Messungen der μSR , Mößbauerspektroskopie und Neutronenstreuexperimente an CeFeAsO und verwandten Systemen betonen die Bedeutung der Wechselwirkung zwischen den $4f$ und $3d$ Elektronen, die besonders für die Ce-Verbindungen sehr stark ist [119]. Der Fe-Magnetismus erzeugt am Ce-Platz ein starkes Austauschfeld und polarisiert die magnetischen Momente des Cers. Diese anisotrope Wechselwirkung kann zu einer starken Verbreiterung der Linienbreite führen und damit eine Beobachtung der ESR verhindern. Mit steigender P-Dotierung wird der Fe-Magnetismus geschwächt und damit auch das Austauschfeld sowie seine Auswirkungen auf die Linienbreite verringert. Als Folge davon wird die ESR dann bei $x = 0.22$ sichtbar. Die starke Verbreiterung und das Verschwinden der ESR für $x \geq 0.9$ könnten mit dem Auftreten des spinglas-artigen Verhaltens in CeFePO zusammenhängen. Die für dieses Verhalten notwendige Unordnung/bzw. Frustration führt zu einer starken inhomogenen Verbreiterung der ESR-Linienbreite. In anderen Verbindungen, die ein ähnliches Verhalten zeigen, z.B. $\text{CePd}_{1-x}\text{Rh}_x$, ist deswegen ebenfalls kein ESR-Signal beobachtbar [150].

Ein Vergleich der Ergebnisse von $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ mit der ESR in EuFe_2As_2 [151], $\text{Eu}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [148] und $\text{GdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [149] ist nur für wenige Aspekte möglich. In den genannten Verbindungen ist die ESR über einen weiten Temperaturbereich (4-300 K) messbar, und die Linienbreite wird nur bei tiefsten Temperaturen aufgrund der kurzreichweitigen Ordnung zwischen Gd bzw. Eu Atomen größer als 200 mT. In $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ dagegen sind 200 mT das Minimum der Linienbreite. In den Eu-Verbindungen bestimmt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der Einfluss des Kristallfelds die Größenordnung der Relaxation. Beide Effekte haben in den hier untersuchten Verbindungen keine Bedeutung.

Eine Übereinstimmung im Temperaturverhalten zwischen $\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$ und $\text{Eu}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [148] findet man nur für Γ_{Spin} und dem D/A-Verhältnis in den

jeweiligen supraleitenden Phasen. Wobei zumindest das Verhalten des D/A-Verhältnisses typisch für die ESR an Supraleitern 2. Art zu sein scheint. Allerdings finden sich in der Literatur keine weiteren Beispiele mit denen sich diese Hypothese überprüfen lässt.

Zusammenfassend ist das Verhalten der ESR-Parameter in $CeFeAs_{1-x}P_xO$ und $CeRuPO$ sehr ähnlich. Man findet dieselbe Anisotropie und Temperaturabhängigkeit des g -Faktors und der Linienbreite. In beiden Systemen wird die ESR stark von den magnetischen Phasenübergängen dominiert.

4 ESR in den frustrierten Quadratgittern $AA'VO(PO_4)_2$

Wie in Kapitel 1.3.2 beschrieben, zeigt das J_1 - J_2 -Modell ein reichhaltiges Phasendiagramm. Die Bereiche um die Phasengrenzen bei $|J_2/J_1| \approx 0.5$ sind besonders interessant, da die dort auftretenden quantenkritischen Bereiche es eventuell ermöglichen würden, die Physik von Spinflüssigkeiten und Quantenphasenübergängen experimentell zu untersuchen. Bisher gibt es aber nur wenige Verbindungen, die eine experimentelle Untersuchung dieses Modells ermöglichen. Als erste Realisierungen gelten die beiden Vanadiumverbindungen $Li_2VO(Si,Ge)O_4$ [152], welche sich im kAF-Bereich des Phasendiagramms (siehe Abb. 1.5) einordnen lassen und ein antiferromagnetisches J_1 besitzen. Sie sind aber weit von den Phasengrenzen und den dort befindlichen quantenkritischen Bereichen entfernt.

Die Entdeckung des geschichteten Vanadiumphosphats $Pb_2VO(PO_4)_2$ eröffnete die Möglichkeit, dass J_1 - J_2 -Modell auch im ferromagnetischen ($J_1 < 0$) Bereich der kAF-Phase experimentell zu untersuchen. Neben $Pb_2VO(PO_4)_2$ gibt es inzwischen eine Reihe von $AA'VO(PO_4)_2$ -Verbindungen, die einen großen Bereich im Phasendiagramm abdecken.

In diesem Kapitel werden die Messungen der Elektronenspinresonanz an Einkristallen von $Pb_2VO(PO_4)_2$, sowie an Pulverproben von $SrZnVO(PO_4)_2$ und $BaCdVO(PO_4)_2$ vorgestellt. Die untersuchten Proben wurden von E. Kaul und R. Shpanchenko [153, 154] sowie R. Nath [155] am MPI CPfS hergestellt. Nach einer Einführung in die allgemeinen Aspekte der untersuchten Stoffe werden die Ergebnisse der ESR-Untersuchungen dargelegt und zusammengefasst.

4.1 Kristallgitter und magnetische Eigenschaften der frustrierten Quadratgitter $AA'VO(PO_4)_2$ ($AA' = Pb_2, SrZn, BaCd$)

Die in dieser Arbeit untersuchten geschichteten Vanadiumphosphate sind Oxidisolatoren. Aus LSDA+ U -Berechnungen [31] ergibt sich eine Bandlücke von 1.5-2.8 eV, welche auch sehr schön an der Farbe der Proben deutlich wird: $Pb_2VO(PO_4)_2$ -Einkristalle sind durchsichtig und grün, das $BaCdVO(PO_4)_2$ -Pulver ist gelb-grün und $SrZnVO(PO_4)_2$ -Pulver hat eine graue Farbe. Alle Verbindungen haben trotz der teils unterschiedlichen Kristallsymmetrie sehr ähnliche Strukturen.

Während $SrZnVO(PO_4)_2$ und $BaCdVO(PO_4)_2$ in einer orthorhombischen Struktur ($Pbca$) kristallisieren, bildet $Pb_2VO(PO_4)_2$ ein monoklines Gitter ($P2_1/a$). In Abb. 4.1 sind die Strukturen der Verbindungen gegenübergestellt. Wie man deutlich sieht, dominieren $[VOPO_4]$ -Ebenen aus VO_5 -Pyramiden (grün) und PO_4 -Tetraedern (gelb) in allen drei Strukturen und sind auch der Grund für die guten 2D-Eigenschaften dieser Stoffe. Zwischen den Ebenen befinden sich weitere PO_4 -Tetraeder sowie die AA' -Metallkationen. Die $[VOPO_4]$ -Ebenen weisen eine leichte Welligkeit auf, die in $BaCdVO(PO_4)_2$ am geringsten ist. Tsirlin und Rosner konnten zeigen, dass der Ursprung für diese Verzerrung die unterschiedlichen Koordinationszahlen der Kationen sind [31]. So ist das Ba in $BaCdVO(PO_4)_2$ z.B. von neun O-Atomen umgeben und das Cd von sechs. In $SrZnVO(PO_4)_2$ dagegen umschließen acht O-Atome das Sr und nur vier das Zn. Um die richtige O-Umgebung für die entsprechenden Metallionen zu erreichen, müssen sich die Ebenen etwas falten, was dann in der beobachteten Welligkeit resultiert und auch einen Einfluss auf die Kristallparameter hat [31].

Der Magnetismus in diesen Stoffen hat seinen Ursprung in den V^{4+} -Ionen, deren Elektronenkonfiguration $[Ar]3d^1$ ($S = 1/2$) ist. Sie befinden sich in einer pyramidalen Sauerstoffumgebung, wobei eine Doppelbindung (Vanadylbindung) zum O-Atom an der Spitze der Pyramide besteht. Dies führt dazu, dass sich das Vanadium etwas oberhalb der Basalebene der Pyramide befindet. Das von den O-Atomen erzeugte Kristallfeld hebt die Entartung der t_{2g} -Orbitale auf und der Grundzustand ist das d_{xy} -Orbital mit einem ersten angeregten Zustand (d_{xz}, d_{yz} -Dublett) bei $\Delta_{KF} \approx 0.5$ eV oder 5800 K. Direkte Kristallfeldanregungen spielen also in dem untersuchten Temperaturbereich (2-500 K) kaum eine Rolle.

Die Vanadiumatome wechselwirken hauptsächlich über Superaustausch zu den NN und ÜNN miteinander. Die Austauschpfade führen über die an den Ecken der Pyramiden und Tetraeder befindlichen Sauerstoffatome und sind besonders für die ÜNN sehr komplex. Aus diesem Grund sind in Abb. 4.2 nur die effektiven resultierenden Austauschkonstanten J_1 und J_2 eingezeichnet. Die strukturellen Änderungen, die durch einen Austausch der Metallionen resultieren, haben einen subtilen Einfluss auf die Austauschpfade und damit auf die resultierenden Austauschkonstanten. Genau genommen ist die Annahme eines Quadratgitters für die Verbindungen eine Näherung: Zum einen befinden sich die V^{4+} -Ionen nicht in einer Ebene, weil die Spitze der VO_5 -Pyramiden abwechselnd nach oben und unten zeigt (siehe Abb. 4.1 oben und mitte), zum anderen sind die Quadrate aufgrund der Faltung der Ebenen leicht verzerrt, was zu unterschiedlichen Abständen der Vanadiumatome führt. Diese strukturellen Verzerrungen beeinflussen natürlich auch den Superaustausch und man findet unterschiedliche Austauschkonstanten entlang der verschiedenen Seiten und Diagonalen des Quadrats. Eine ausführliche Auseinandersetzung mit dieser Thematik ist bei Tsirlin und Rosner [31] zu finden. Sie konnten zeigen, dass sich die $AA'VO(PO_4)_2$ -Verbindungen, in dem experimentell erreichbaren Temperaturbereich, trotz der beschriebenen Verzerrungen,

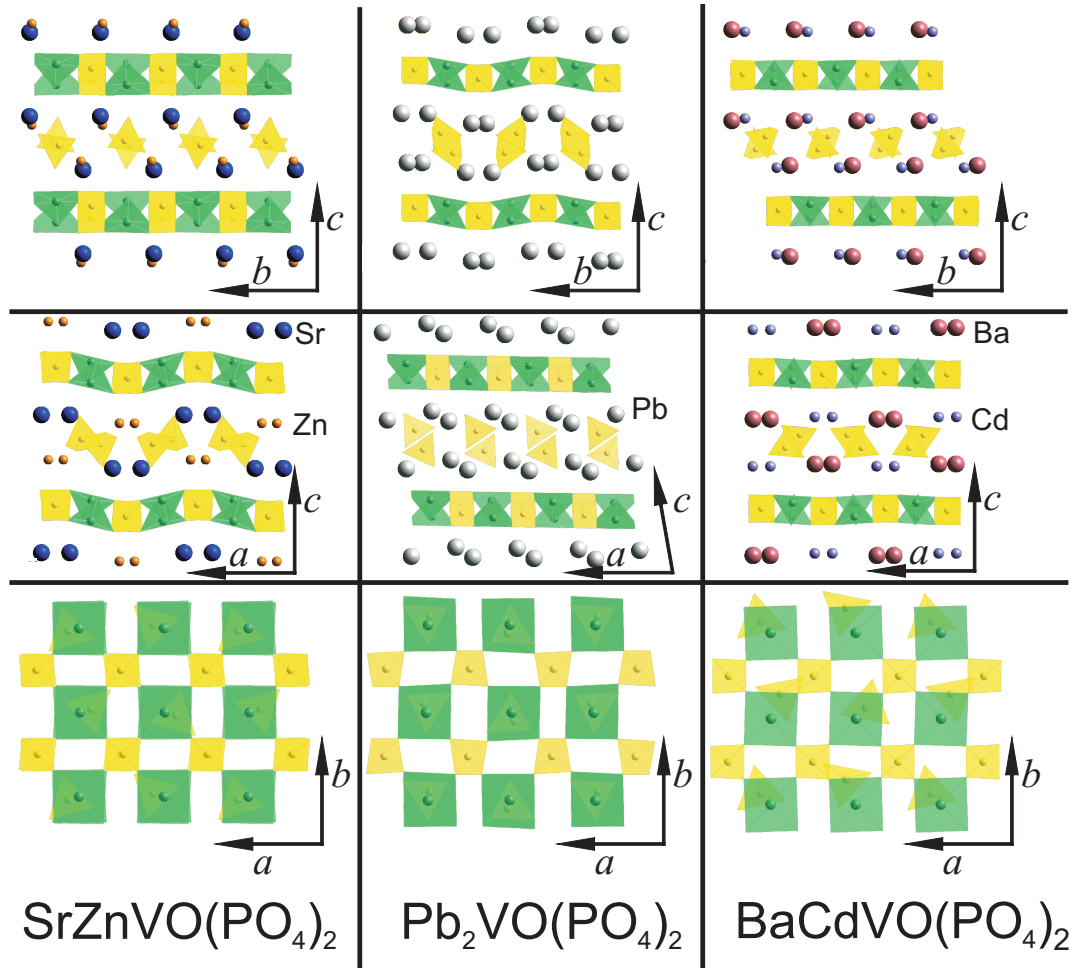
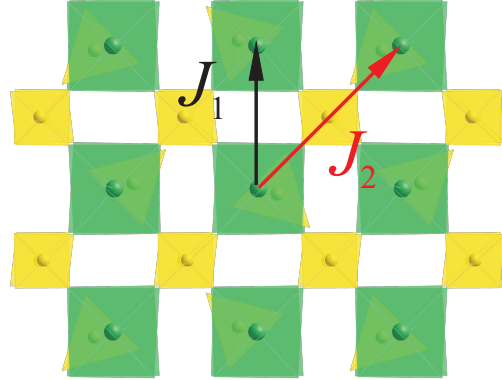


Abb. 4.1 – Ansichten der Kristallstrukturen der untersuchten $AA'VO(PO_4)_2$ -Verbindungen entlang der Gittervektoren (a oben, b mitte, c unten). Die Strukturen bestehen aus geschichteten Ebenen, welche wiederum aus eckverknüpften VO_5 -Pyramiden (grün) und PO_4 -Tetraedern (gelb) aufgebaut sind. Zwischen den Schichten befinden sich weitere PO_4 -Tetraeder sowie die Metallatome. Die O -Atome sind nicht gezeigt und befinden sich an den Eckpunkten der Pyramiden und Tetraeder.

Abb. 4.2 – Zur Verdeutlichung der Austauschpfade ist hier noch einmal die $[VOPO_4]$ -Ebene von $SrZnVO(PO_4)_2$ dargestellt. Die V^{4+} -Ionen wechselwirken über die beiden eingezeichneten effektiven Superaustauschpfade (Pfeile) mit J_1 zu den NN und J_2 zu den ÜNN.



sehr gut im Rahmen des regulären J_1 - J_2 -Modell beschreiben lassen. Es bleibt allerdings offen wie diese Störungen den Grundzustand beeinflussen.

In Abb. 4.3 ist die magnetische Suszeptibilität χ der verschiedenen Vanadiumphosphate aufgetragen. Wie man deutlich sieht, zeigen alle Verbindungen ein ähnliches Verhalten. χ lässt sich für hohe Temperaturen ($T > 50$ K) mit einem Curie-Weiss-Gesetz beschreiben. Man findet ein effektives Moment $\mu_{\text{eff}} \approx 1.7 \mu_B$, welches sehr gut mit dem allein vom Spin eines V^{4+} -Ions erwarteten Wert übereinstimmt. Die ermittelten Weiss-Temperaturen sind trotz der beobachteten Maxima deutlich kleiner als T_N . Dies ist ein Hinweis darauf, dass in dem untersuchten System mehrere Wechselwirkungen mit unterschiedlichen Vorzeichen existieren [30]. Unterhalb von $T = 10$ K zeigen alle Verbindungen ein Maximum bei $T_{\chi_{\text{max}}}$ in der Suszeptibilität. Diese Maxima sind typisch für niederdimensionale Systeme und zeigen das Einsetzen von kurzreichweitigen Spin-Korrelationen an. Der Phasenübergang zur kAF-Ordnung wird durch einen Knick bei T_N sichtbar. (siehe Pfeile in Abb. 4.3)

Die spezifische Wärmekapazität der Systeme ist bei hohen Temperaturen ($T > 15$ K) von phononischen Beiträgen dominiert. Der magnetische Anteil hat dagegen ein Maximum oberhalb von T_N und der Phasenübergang wird durch einen zusätzlichen Peak bei T_N angezeigt [153, 155]. Die quantitative Bestimmung der Austauschkonstanten wurde hauptsächlich durch Anpassung der Suszeptibilität und der spezifischen Wärmekapazität mit der Hochtemperatur-Reihenentwicklung des J_1 - J_2 -Modell von Rosner *et al.* [156] durchgeführt [153, 155, 157]. Tab. 4.1 fasst die verschiedenen magnetischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen zusammen.

Die Ergebnisse der Anpassung mit der Hochtemperatur-Reihenentwicklung ergeben in allen drei Fällen zwei Sets von Austauschkonstanten, die die Systeme in zwei gegenüberliegenden Teilen des Phasendiagramms einordnen. Durch weitere Betrachtungen und Experimente, z.B. ein Vergleich mit der Sättigungsmagne-

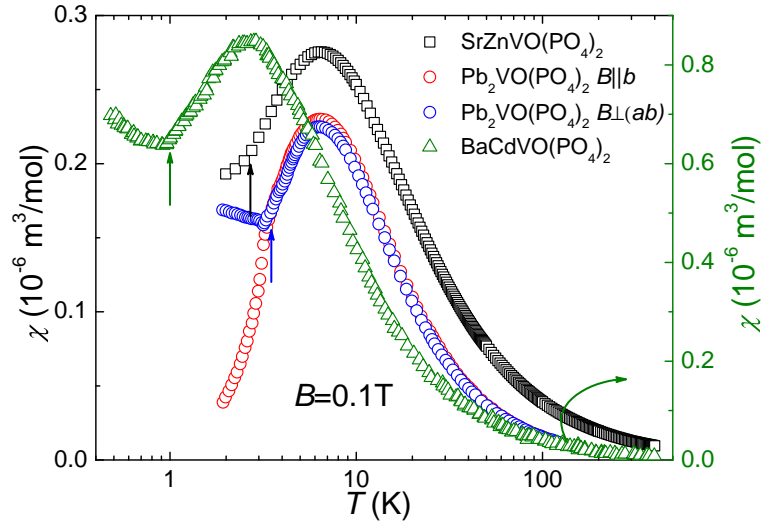


Abb. 4.3 – Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ der $AA'VO(PO_4)_2$ -Verbindungen in halb logarithmischer Auftragung. Die Pfeile zeigen T_N . ($SrZnVO(PO_4)_2$ \square aus [153], $BaCdVO(PO_4)_2$ \triangle aus [155], $Pb_2VO(PO_4)_2$: $B||b$ \circ , $B\perp ab$ \circ aus [153])

tisierung, lässt sich ein Satz der Austauschkonstanten als richtig identifizieren und alle drei hier untersuchten Verbindungen ordnen sich im ferromagnetischen Teil ($J_1 < 0$) der kAF-Phase ein. Durch Streuung polarisierter Neutronen an $Pb_2VO(PO_4)_2$ und $SrZnVO(PO_4)_2$ konnte diese Einordnung, sowie die kolineare Anordnung der Spins bestätigt werden [157]. In Abb. 4.4 sind die Systeme anhand der Werte aus Tab. 4.1 im Phasendiagramm des J_1 - J_2 -Modell eingetragen. Wie man sieht, weist $BaCdVO(PO_4)_2$ die höchste Frustration auf und befindet sich damit am nächsten zur Spin-Flüssigkeitsphase bei $J_2/J_1 \approx -0.5$.

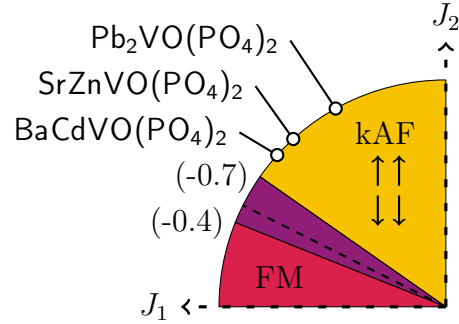
$Pb_2VO(PO_4)_2$ ist bisher die einzige der $AA'VO(PO_4)_2$ -Verbindungen für die es gelang, Einkristalle herzustellen, die groß genug sind, um eine genaue Untersuchung

Tabelle 4.1 – Zusammenfassung der magnetischen Eigenschaften der $AA'VO(PO_4)_2$ Systeme.

Verbindung	J_1 (K)	J_2 (K)	T_N (K)	$T_{\chi_{max}}$ (K)	Θ_W (K)
$Pb_2VO(PO_4)_2$ [158] ^a	-5.4	9.3	3.5	8.9	4.5
$SrZnVO(PO_4)_2$ [159] ^a	-7.5	8.6	2.7	6.3	1.8
$BaCdVO(PO_4)_2$ [155]	-3.6	3.2	1.0	2.7	0.66

^a Skoulatos *et al.* [157] kommen mittels Neutronenstreuung zu leicht anderen Werten für die Austauschkonstanten, wodurch die beiden Verbindungen näher an den ungeordneten Bereich des Phasendiagramms rücken.

Abb. 4.4 – Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des $S = 1/2$ J_1 - J_2 Heisenbergmodells auf dem Quadratgitter bei $T = 0$ (vergleiche Abb. 1.5). Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind nach dem in Tab. 4.1 genannten Werten für J_1 und J_2 eingezeichnet [31].



der magnetischen Anisotropie zu erlauben. In Abb. 4.3 ist auch die magnetische Suszeptibilität eines $Pb_2VO(PO_4)_2$ -Kristalls für unterschiedliche Orientierungen des Magnetfeldes zu den Kristallachsen dargestellt. Während χ für $B \perp (ab)$ und $B \parallel a$ (nicht gezeigt) nahezu gleich sind [153], weicht χ für $B \parallel b$ unterhalb von T_N deutlich von den Werten der anderen Orientierungen ab. Die Ursache dafür ist die Anisotropie (Welligkeit) in den $[VOPO_4]$ -Ebenen von $Pb_2VO(PO_4)_2$, welche dafür sorgt, dass die Momente in der geordneten Phase entlang der b -Achse ausgerichtet sind.

Legt man nun ein magnetisches Feld entlang dieser Achse an, kommt es bei ca. $B_{SF} = 1$ T zu einem sogenannten Spin-Flop-Übergang (siehe Abb. 4.4). Die Momente richten sich neu aus und sind oberhalb B_{SF} senkrecht zu b und dem externen Feld, da diese Konfiguration eine geringere Energie besitzt. Erhöht man das externe Feld weiter, werden die Spins langsam in die Feldrichtung gedreht [153]. Dieser Effekt kann nicht im Rahmen des J_1 - J_2 -Modells beschrieben werden, da der Hamiltonoperator (Gl. 1.15) des Modells vollkommen isotrop in der Ebene ist. In zweidimensionalen, nicht frustrierten Antiferromagneten mit einer schwachen Anisotropie führt das angelegte Feld nicht nur zu einem Spin-Flop, sondern beeinflusst auch die Symmetrie der Wechselwirkungen des Systems. Man kann dann z.B. ein Heisenberg-System durch Anlegen eines magnetischen Feldes entlang der richtigen Achse in ein XY-System überführen [160]. In der Tat gibt es in $Pb_2VO(PO_4)_2$ und $SrZnVO(PO_4)_2$ einige experimentelle Größen, die sich mit Vorhersagen des XY-Modells decken. Der Ordnungsparameter in diesen beiden Systemen folgt unterhalb T_N einem Potenzgesetz mit einem kritischen Exponenten von ≈ 0.23 , was sehr gut mit dem für das XY-Modell berechneten Wert von 0.231 übereinstimmt. Dieses Ergebnis findet man sowohl in NMR als auch in μ SR Messungen [158, 161, 159].

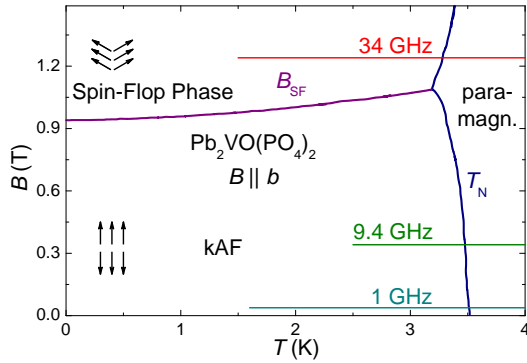


Abb. 4.5 – Magnetisches Phasendiagramm von $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ für $B \parallel b$. Die blaue Linie markiert T_N und die violette das Spin-Flop-Feld B_{SF} . Die parallel zur Temperaturachse eingezeichneten Linien zeigen die erreichbaren Temperaturbereiche der ESR-Messung bei verschiedenen Frequenzen.

4.2 ESR an polykristallinen $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ & $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$

4.2.1 $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$

$\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ zeigt ein sehr intensives ESR-Signal, welches in Abb. 4.6 bei $T = 9 \text{ K}$ aufgetragen ist. Der linke Teil a) zeigt das Spektrum bei 9.4 GHz zusammen mit einem Fit (gestrichelte Linie), der aus zwei Lorentzlinien (Gl. 2.12 mit $\alpha = 0$, durchgezogene Linien) besteht. Wie man deutlich sieht, beinhaltet das Signal mindestens zwei nahe beieinander liegende Linien, die wahrscheinlich von Pulverteilchen herrühren, deren $[\text{VOPO}_4]$ -Ebenen senkrecht und parallel zum Magnetfeld liegen. Aufgrund der Beschaffenheit der direkten Umgebung des Vanadiums gibt es aber auch eine Anisotropie in der Ebene, welche aber deutlich geringer sein sollte.

Der rechte Teil b) von Abb. 4.6 zeigt das Pulverspektrum von $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ bei den verschiedenen Messfrequenzen. Durch die höhere Magnetfeldauflösung bei 34 GHz werden die verschiedenen Anteile des Pulverspektrums stärker voneinander separiert und sind dadurch deutlicher wahrzunehmen. Bei den Messungen mit 1 GHz sind keine Strukturen mehr erkennbar und das Signal sieht wie eine einzelne Linie aus. Aufgrund der unterschiedlich ausgeprägten Aufspaltungen des Signals bei den verschiedenen Frequenzen und dem Einfluss der Anisotropie in der ab -Ebene hat es sich als zweckmäßig erwiesen die Spektren mit oder ohne Pulvermittlung der Linienform anzupassen. Die 1 GHz-Spektren konnten in guter Qualität mit nur einer Lorentzlinie (Gl. 2.12) angepasst werden.

Die Spektren bei 9.4 GHz werden dagegen mit zwei Lorentzlinien am besten beschrieben (siehe Abb. 4.6 a). Die weit größeren Aufspaltungen der 34 GHz-Spektren konnten jedoch am besten mit einer pulver-gemittelten Fitfunktion beschrieben werden. Dies ist in Abb. 4.7 dargestellt, wo die gestrichelten Linien die unterschiedlichen Fitfunktionen zeigen. Zwei Lorentzlinien (blau) passen das Spektrum deutlich schlechter an als eine Pulverfitfunktion (rot). Letztere

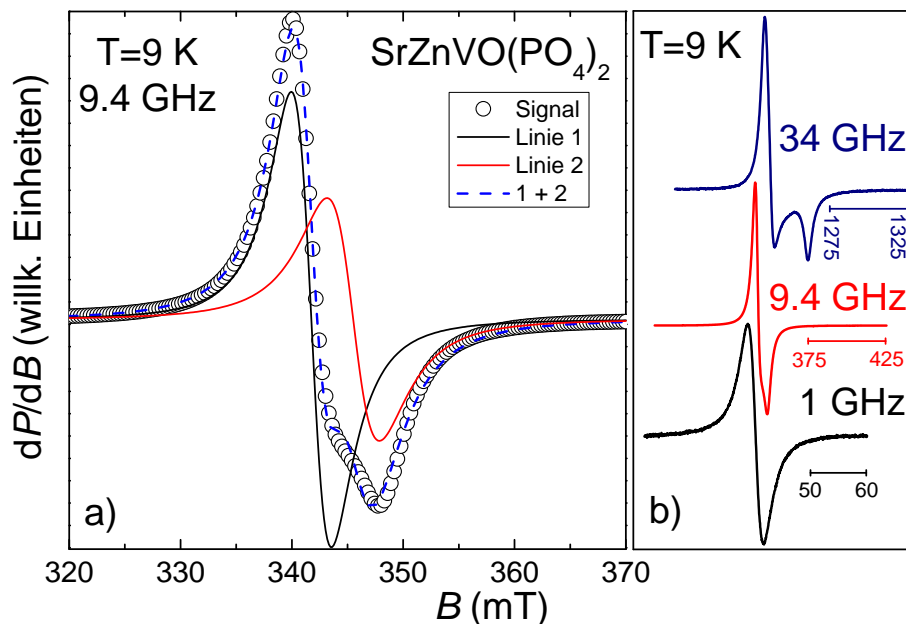


Abb. 4.6 – ESR-Spektren von $SrZnVO(PO_4)_2$ bei $T = 9$ K und den verschiedenen Frequenzen. Im linken Teil a) ist das Signal (\circ) bei 9.4 GHz zusammen mit einem Fit, der aus zwei Lorentzlinien (Gl. 2.12 mit $\alpha = 0$) besteht (blaue gestrichelte Kurve), gezeigt. Die durchgezogenen (rot und schwarz) Kurven zeigen die separaten Linien aus denen sich der Fit zusammensetzt. Die rechte Abbildung b) zeigt die Veränderung des Spektrums mit der Frequenz. Die Spektren sind zur besseren Sichtbarkeit verschoben.

geht von einer tetragonalen Symmetrie sowie einer zufälligen Verteilung der Orientierung der Pulverteilchen zum Magnetfeld aus [73, 162]. Die Abweichungen von der Fitfunktion resultieren hier vermutlich in der Anisotropie der ESR in den $[VOPO_4]$ -Ebenen.

Das die ESR in $SrZnVO(PO_4)_2$ von den V^{4+} -Ionen herrührt, zeigt Abb. 4.8 mit einem Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Intensitäten des ESR-Signals mit der magnetischen Suszeptibilität. Das eingesetzte Bild zeigt, dass die Intensität proportional zu χ ist, was sich erst mit dem Unterschreiten des Maximums in $\chi(T)$ ändert. Hier und im folgenden wird die Linie mit kleineren B_{Res} als Linie 1 und die mit größeren B_{Res} als Linie 2 bezeichnet.

Die ESR in $SrZnVO(PO_4)_2$ zeigt über weite Temperaturbereiche nur geringe Änderungen. In Abb. 4.9 sind der g -Faktor und die Linienbreite als Funktion der Temperatur von 3 bis 500 K aufgetragen. Beide Linienbreiten besitzen bei ca. 150 K ein Minimum (Linie 1: $\Delta B_1 = (2.20 \pm 0.15)$ mT, Linie 2: $\Delta B_2 = 2.86 \pm 0.15$ mT) und steigen dann zu 500 K leicht um 0.2 bzw. 0.4 mT an. Wie man im Inset Abb. 4.9 sieht, lässt sich die Relaxation oberhalb von 150 K gut mit einem Orbach-Prozess beschreiben (Gl. 2.37, blaue Kurven). Die Anpassung ergibt eine

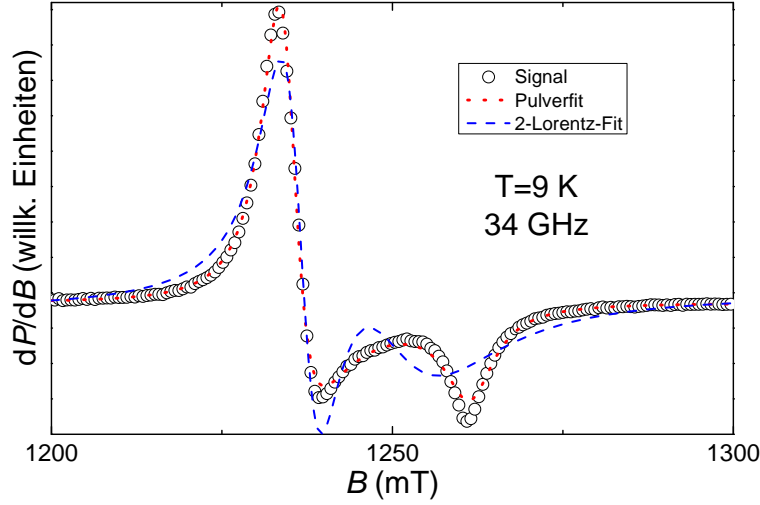


Abb. 4.7 – Pulverspektrum von $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ bei $T = 9$ K und 34 GHz. Die blaue gestrichelte Linie ist ein Fit mit zwei Lorentzlinien, die rote gepunktete Kurve ist ein Fit mit einer Pulverfunktion, die eine tetragonale Symmetrie und zufällige Verteilung der Orientierung der Pulverkörner annimmt.

Kristallfeldaufspaltung von 2000-3000 K, was in der zu erwarteten Größenordnung für V^{4+} in der vorliegenden pyramidalen Umgebung liegt. Um eine genauere Auswertung des Abstands zum ersten angeregten Zustand durchzuführen, müsste man allerdings bei viel höheren Temperaturen messen. Kühlt man die Probe über 150 K hinaus weiter ab, verbreitert sich das ESR-Signal stetig mit sinkender Temperatur. Diese Verbreiterung ist deutlich stärker als die oberhalb von 150 K gemessene und der Betrag des Anstiegs nimmt unterhalb von 10 K noch einmal deutlich durch die Nähe des Phasenübergangs zu.

Die g -Faktoren der beiden Linien ändern sich, wie auch die Linienbreiten, nur sehr wenig über den gesamten Temperaturbereich oberhalb von 10 K, und die beobachteten Änderungen sind kleiner als die Messgenauigkeit. Die g -Faktoren oberhalb von 100 K betragen für Linie 1 $g_1 = (1.953 \pm 0.002)$ und für Linie 2 $g_2 = (1.928 \pm 0.003)$. Diese Werte sind vergleichbar mit anderen Vanadium-Verbindungen wie $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ [163] oder NaV_2O_5 [164] bei denen sich die V^{4+} -Ionen in einer oktaedrischen bzw. pyramidalen Umgebung befinden. Bei tiefen Temperaturen $T < 10$ K zeigt Linie 1 eine Verschiebung des g -Faktors, die über die Fehlergrenzen hinaus geht und höchst wahrscheinlich von der einsetzenden magnetischen Ordnung herrührt. Die Änderung des g -Faktors von Linie 2 bleibt auch unterhalb von 10 K deutlich kleiner als der Messfehler.

Um die Relaxation in der Nähe des Phasenübergangs zu untersuchen, wurden verschiedene Modelle an die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite angepasst. Die dafür benutzten Funktionen wurden in Kapitel 2.6 vorgestellt und die Er-

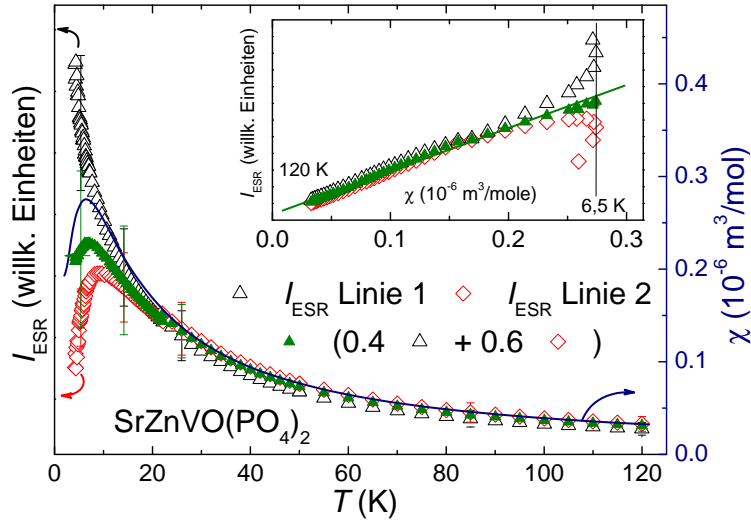


Abb. 4.8 – I_{ESR} der beiden Linien (\square , \diamond) (siehe Abb. 4.6 a)) von $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ bei 9.4 GHz, zusammen mit der magnetischen Suszeptibilität χ . Das Inset zeigt die Intensität I_{ESR} als Funktion von χ . Die grünen Dreiecke (\blacktriangle) sind eine gewichtete Addition der beiden Intensitäten. Daten für χ aus [153].

gebnisse sind in Abb. 4.10 zusammengefasst. Die oberen beiden Bilder zeigen die Linienbreite zusammen mit einem Fit nach Gl. 2.56, die einen Kosterlitz-Thouless Übergang annimmt. In der Mitte sind die Linienbreiten mit einem Potenzgesetz nach Gl. 2.52 angepasst. Im unteren Teil sind die Daten mit dem Modell für einen $S = 1/2$ 2D-Antiferromagneten (Gl. 2.53-2.55) gefittet. Alle benutzten Funktionen wurden um einen nicht kritischen und linear von der Temperatur abhängigen Beitrag $\Delta B_0(T)$ zur Linienbreite ergänzt. Die rechten Bilder zeigen noch einmal dieselben Daten, allerdings in einer Auftragung, die der jeweiligen Fitfunktion angepasst ist und dafür sorgt, dass der kritische Anstieg linear sichtbar wird. Dafür wird $\ln(\Delta B - \Delta B_0/\text{mT})$ über $-[T/(T_{\text{KT}} - 1)]^{-0.5}$ (oben), $\ln \Theta$ (mitte) und T_{N}/T (unten) aufgetragen. T_{N} wurde beim Fit des Potenzgesetzes (Gl. 2.52) bei 2.7 K festgehalten. Von den drei Gleichungen Gl. 2.53-2.55 wurde jeweils die mit der besten Übereinstimmung der Anpassung mit den Daten gewählt. Alle benutzten Modelle können die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite sehr gut beschreiben. Ein detailliertere Auswertung der Ergebnisse und ein Vergleich mit den anderen Verbindungen findet sich in Kapitel 4.4.

Eine Beurteilung, ob die Linienbreite eine Frequenzabhängigkeit zeigt, ist aufgrund der Probleme beim Anpassen der Pulverspektren schwierig. Vergleicht man allerdings die gemittelte Linienbreite $((\Delta B_1 + \Delta B_2)/2)$, die man aus Pulverfits bei den drei untersuchten Frequenzen erhält, so zeigt dies eine Verbreiterung des Signals von 2.1 mT bei 1 GHz zu 2.8 mT bei 34 GHz. Ähnliches gilt für die gemessenen g -Faktoren, allerdings kann man für diese keine Frequenzabhängigkeit

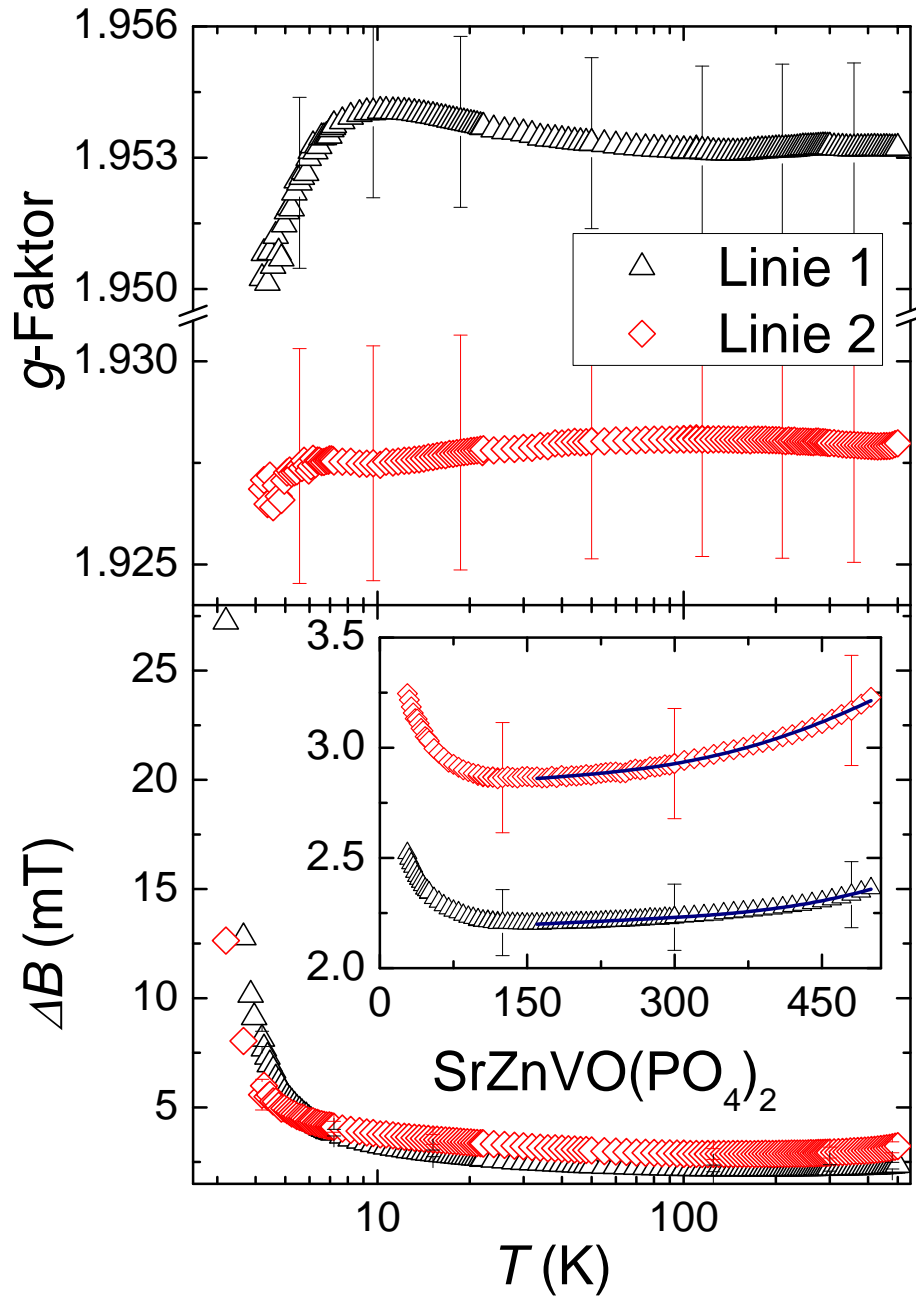


Abb. 4.9 – Temperaturabhängigkeit des g -Faktors (oben) und der Linienbreite ΔB (unten) bei 9.4 GHz in halb-logarithmischer Auftragung. Um den Verlauf bei hohen Temperaturen besser darzustellen, zeigt das Inset ΔB von 30-500 K. Die blauen Kurven im Inset sind eine Anpassung der Daten mit Gl. 2.37 (Orbach-Prozess).

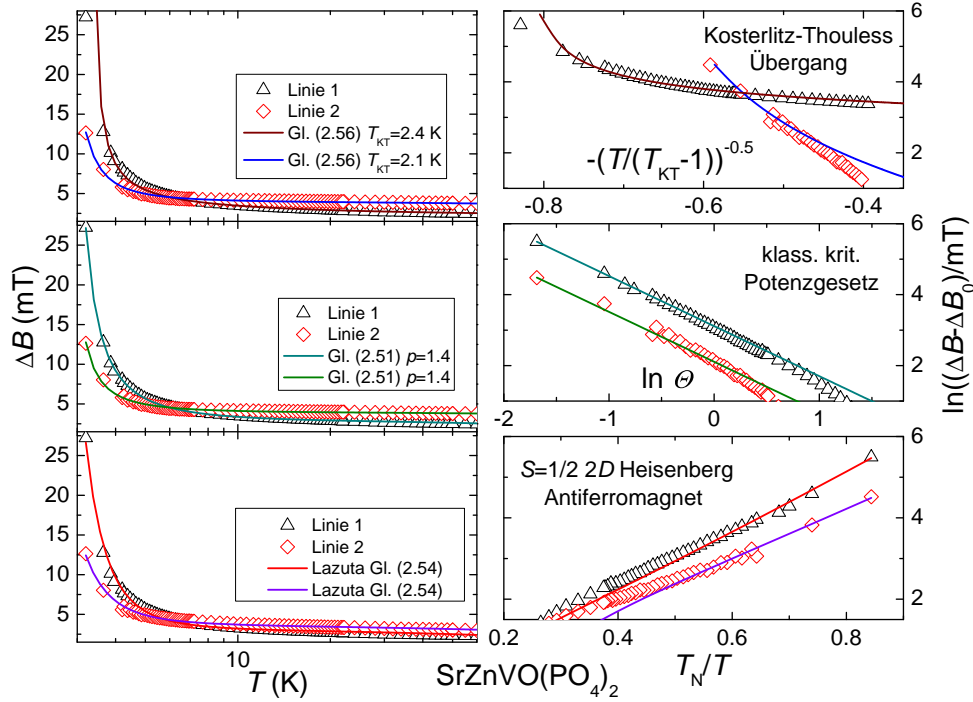


Abb. 4.10 – Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten von $SrZnVO(PO_4)_2$ zusammen mit Anpassungen der Daten. Auf der linken Seite sind die Daten und Fits in halblogarithmischer Auftragung gezeigt, rechts davon jeweils in unterschiedlicher, der Fitfunktion angepasster Darstellung, damit der kritische Anstieg von ΔB linear sichtbar wird. Oben: Kosterlitz-Thouless Gl. 2.56. Mitte: klassisches kritisches Potenzgesetz Gl. 2.52. Unten: $S = 1/2$ -2D Heisenberg AFM Gl. 2.55.

finden. Das Temperaturverhalten der Linienbreite und der g -Faktoren zeigt bei 1 und 34 GHz, bis auf die unterschiedlichen Werte für die Linienbreiten, keine Unterschiede zu den in Abb. 4.9 gezeigten Verhalten. Die Fits wie sie in Abb. 4.10 für 9.4 GHz gemacht wurden, liefern für die anderen Frequenzen ähnliche Ergebnisse, allerdings konnten für 1 und 34 GHz nur Daten bis 4.5 bzw. 5 K ausgewertet werden.

4.2.2 $BaCdVO(PO_4)_2$

Die ESR-Spektren von $BaCdVO(PO_4)_2$ ähneln sehr den von $SrZnVO(PO_4)_2$. Sie haben eine hohe Intensität und bestehen aus zwei Lorentzlinien, die wahrscheinlich mit den unterschiedlichen Orientierungen der Pulverteilchen zum Magnetfeld zusammenhängen. Wie man in Abb. 4.11 sieht, ist auch die Abhängigkeit der Linienform von der Frequenz ähnlich wie in $SrZnVO(PO_4)_2$: bei 1 GHz sind die verschiedenen Anteile des Spektrums zu einer Linie überlagert, bei 9.4 GHz kann man zwei dicht nebeneinander liegende Linien beobachten, welche bei 34 GHz

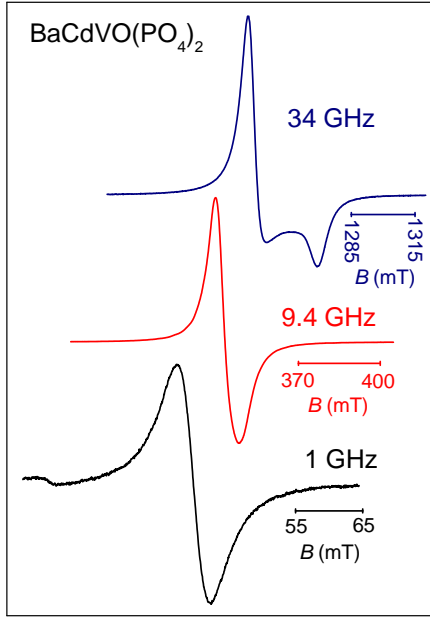


Abb. 4.11 – ESR-Spektren von $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ bei 1, 9.4 und 34 GHz sowie $T = 9$ K.

deutlicher getrennt sind. Die bei unterschiedlichen Frequenzen aufgenommenen Pulverspektren können, ähnlich wie bei $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$, nicht mit der gleichen Fitfunktion angepasst werden. Bei 1 GHz stimmt eine einzelne Lorentzlinie am besten mit den Daten überein, bei 9.4 GHz benötigt man dagegen zwei Lorentzlinien um die Spektren ausreichend zu beschreiben und bei 34 GHz beschreibt eine Pulverfitfunktion [73, 162] die ESR-Signale am besten. Allerdings ist die Übereinstimmung der Spektren mit den Fitfunktionen vor allem bei 1 und 34 GHz deutlich schlechter als bei $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich in der etwas kleineren Anisotropie zu suchen, die sich mit steigender Temperatur weiter verringert (siehe Abb. 4.13).

Die Herkunft des ESR-Signals von den V^{4+} -Ionen wird durch den Vergleich der Temperaturabhängigkeiten von I_{ESR} und der magnetischen Suszeptibilität bestätigt. In Abb. 4.12 sind diese beiden Größen aufgetragen und man sieht deutlich, dass beide Größen proportional zueinander sind (siehe auch Inset von Abb. 4.12).

$\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ zeigt eine etwas stärkere Abhängigkeit des g -Faktors und der Linienbreite von der Temperatur als $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$. Wie man in Abb. 4.13 sieht, steigt der g -Faktor der Linie 1 (g_1) stetig mit sinkender Temperatur an, während der g -Faktor von Linie 2 (g_2) mit der Temperatur abnimmt. Bei $T = 100$ K findet man für $g_1 = (1.965 \pm 0.002)$ und für $g_2 = (1.948 \pm 0.002)$, welche sehr gut mit den Werten von $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ und anderen V^{4+} -Verbindungen [164, 163] übereinstimmen. Im Vergleich mit den Werten bei 100 K ist der Betrag der Änderung des g -Faktors für Linie 2 mit 0.008 etwas größer als für Linie 1 deren g -Faktor sich nur um 0.005 ändert.

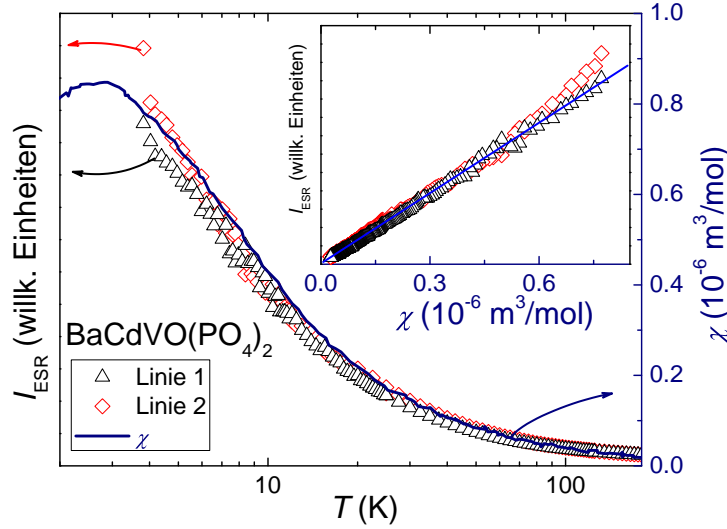


Abb. 4.12 – I_{ESR} der beiden Linien von $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ bei 9.4 GHz, zusammen mit der magnetischen Suszeptibilität χ (blaue Kurve). Das Inset zeigt die Intensität I_{ESR} als Funktion von χ . Daten für χ aus [155].

Auch die Linienbreite (Abb. 4.13 unten) zeigt ein etwas anderes Verhalten als in $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$. Zwischen 100 und 20 K steigen beide Linienbreiten mit sinkender Temperatur linear mit ca. 0.003 mT/K an. Bei ca. 20 K wird der Betrag des Anstiegs größer und ΔB folgt nicht mehr einer linearen Funktion. Da der magnetische Phasenübergang in $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ erst bei 1 K stattfindet, sind die Linienbreiten bei der tiefsten gemessenen Temperatur eine Größenordnung kleiner als in den anderen Verbindungen. Man findet bis 280 K kein Minimum in der Linienbreite.

Auf die Temperaturabhängigkeit von $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ wurden die selben Fitprozeduren wie in Kapitel 4.2.1 auf $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ angewendet. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.14 dargestellt. Die oberen beiden Bilder zeigen die Linienbreite zusammen mit einem Fit nach Gl. 2.56, der einen Kosterlitz-Thouless Übergang annimmt. Im Gegensatz zu $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ beschreibt diese Funktion die Daten zwar gut, aber die ermittelten Fitparameter stimmen nicht mit der Theorie überein. So ist die aus dem Fit von Linie 2 bestimmte Kosterlitz-Thouless-Temperatur T_{KT} zu groß. Außerdem musste, um die Temperaturabhängigkeit von Linie 1 zu fitten, die Fitfunktion angepasst werden: Der Exponent im Nenner von Gl. 2.56 wurde von 0.5 auf 0.1 reduziert und man findet damit ein $T_{\text{KT}} = 20$ mK. Dieser Wert ist viel zu klein, denn T_{KT} sollte ungefähr $0.85 T_{\text{N}}$ betragen (vgl. Kapitel 1.3.1). In der Mitte sind die Linienbreiten mit einem Potenzgesetz nach Gl. 2.52 angepasst. Im unteren Teil sind die Daten mit Gl. 2.55 gefittet. Alle benutzten Funktionen wurden um einen nicht kritischen Beitrag $\Delta B_0(T)$ zur Linienbreite ergänzt. Eine

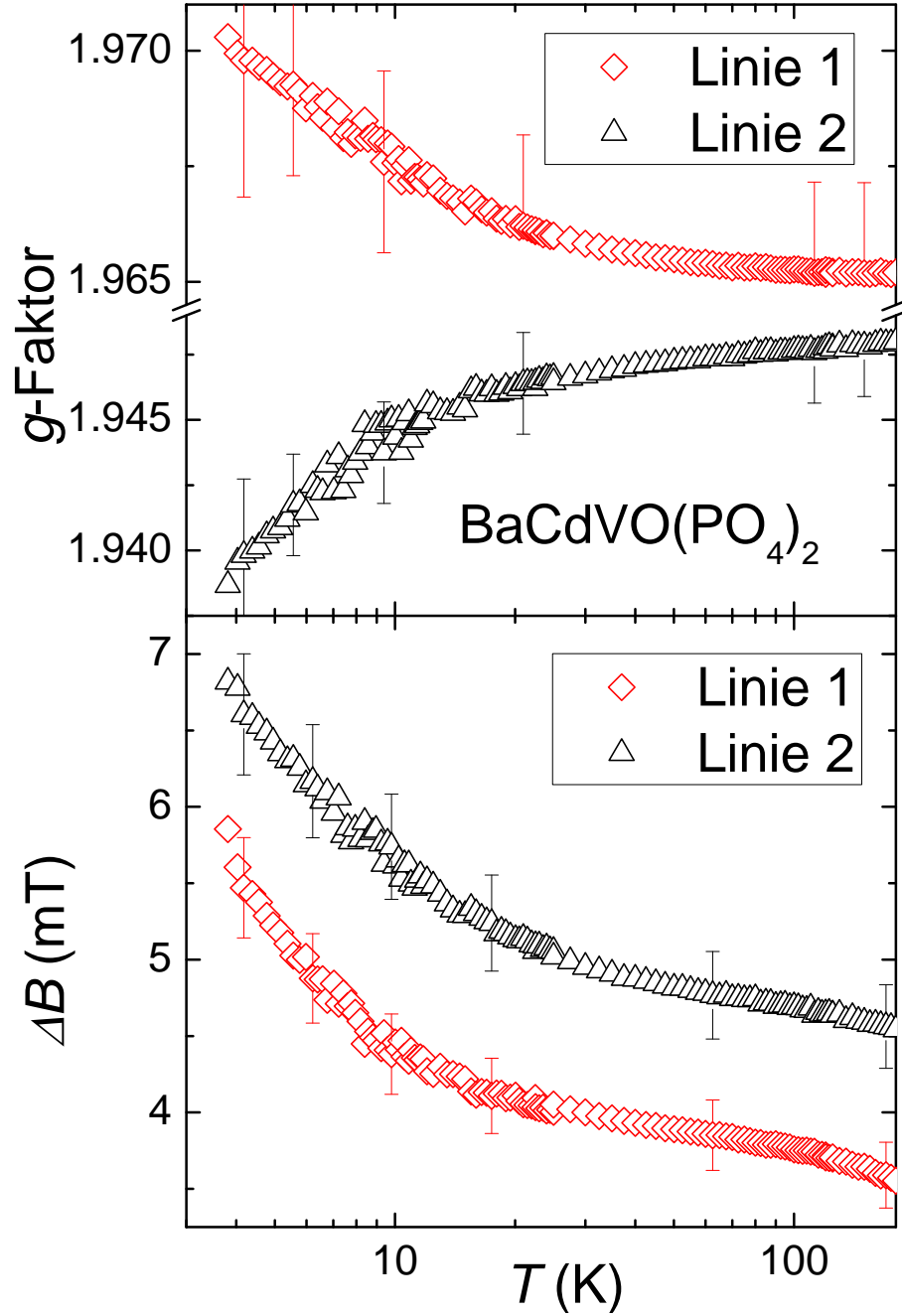


Abb. 4.13 – Temperaturabhängigkeit des g -Faktors (oben) und der Linienbreite ΔB (unten) bei 9.4 GHz in halb-logarithmischer Auftragung.

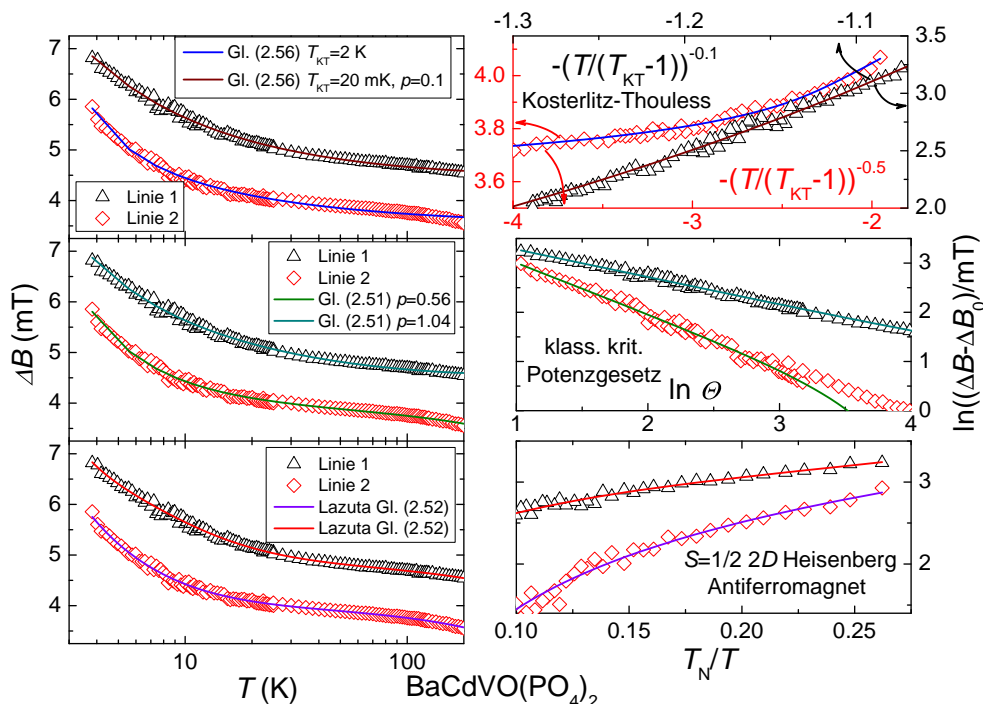


Abb. 4.14 – Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten von $BaCdVO(PO_4)_2$ zusammen mit Anpassungen der Daten. Auf der linken Seite sind die Daten und Fits in halb-logarithmischer Auftragung gezeigt, rechts davon jeweils in unterschiedlicher, der Fitfunktion angepasster Darstellung, damit der kritische Anstieg von ΔB linear sichtbar wird. Oben: Kosterlitz-Thouless Gl. 2.56, Mitte: klass. krit. Potenzgesetz Gl. 2.51 Unten: $S = 1/2$ -2D-Heisenberg AFM Gl. 2.53.

ausführliche Diskussion der Fit-Ergebnisse und ein Vergleich mit den anderen Verbindungen findet sich in Kapitel 4.4.

Die Frequenzabhängigkeit der Linienbreite zeigt, im Rahmen der Messgenauigkeit, keine Hinweise auf eine inhomogene Verbreiterung. Dies könnte mit der deutlich regelmäßigeren Kristallstruktur von $BaCdVO(PO_4)_2$ zusammenhängen, denn die Welligkeit sowie die Abweichungen der Ebenen vom Quadratgitter sind in dieser Verbindung am geringsten.

4.3 ESR an $Pb_2VO(PO_4)_2$ -Einkristallen

Im folgenden Kapitel werden die ESR Messungen an $Pb_2VO(PO_4)_2$ -Einkristallen vorgestellt. Es wurden aber auch Messungen an polykristallinen Proben durchgeführt, die allerdings nur dargestellt oder benutzt werden, um einen Vergleich mit $SrZnVO(PO_4)_2$ und $BaCdVO(PO_4)_2$ herzustellen.

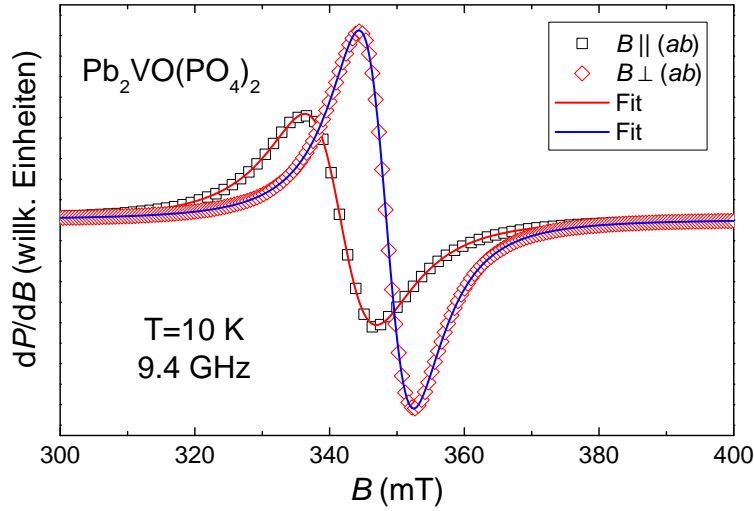


Abb. 4.15 – Typische ESR-Spektren von $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ Einkristallen, für zwei Orientierung der $[\text{VOPO}_4]$ -Ebenen zum Magnetfeld bei 9.4 GHz und $T=10$ K. Die durchgezogenen Kurven sind eine Anpassung der Daten mit Gl. 2.12.

Wie auch in den anderen Systemen findet man in $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ sehr intensive ESR-Signale. In Abb. 4.15 sind diese für zwei Orientierungen der (ab) -Ebenen zum magnetischen Feld aufgetragen. Die Spektren lassen sich hervorragend mit Gl. 2.12 anpassen und zeigen im gesamten untersuchten Temperaturbereich oberhalb von 5 K keine Abweichungen oder Asymmetrien in der Linienform. Die nahezu perfekte Linienform und die kleine Linienbreite erlauben eine sehr präzise Bestimmung der ESR-Parameter.

4.3.1 Anisotropie der Resonanz

Da die Anisotropie vor allem in der (ab) -Ebene sehr gering ist, wurden die Messungen bei 34 GHz durchgeführt. Bei dieser Frequenz ist die Magnetfeldauflösung am größten, was zu einem geringeren Fehler bei der Bestimmung des g -Faktors führt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 4.16 zusammengefasst. Die oberen Darstellungen zeigen die Winkelabhängigkeit des g -Faktors und der Linienbreite bei Drehung um eine Achse senkrecht zu den $[\text{VOPO}_4]$ -Ebenen. Die Anisotropie in der Ebene ist sehr gering, die g -Faktoren für $B\parallel a$ und $B\parallel b$ unterscheiden sich nur um (0.0024 ± 0.0006) . Eine Orientierung der Probe genau parallel zum magnetischen Feld ist aufgrund der unregelmäßigen Form der Einkristalle schwierig, weshalb immer eine Ungenauigkeit von $2\text{--}4^\circ$ bleibt. Die Auswirkung dieser kleinen Fehlorientierung sind in der Darstellung als leichter Unterschied der g -Faktoren zwischen 90° und 270° zu beobachten. Außerdem verändert sich die Linienform

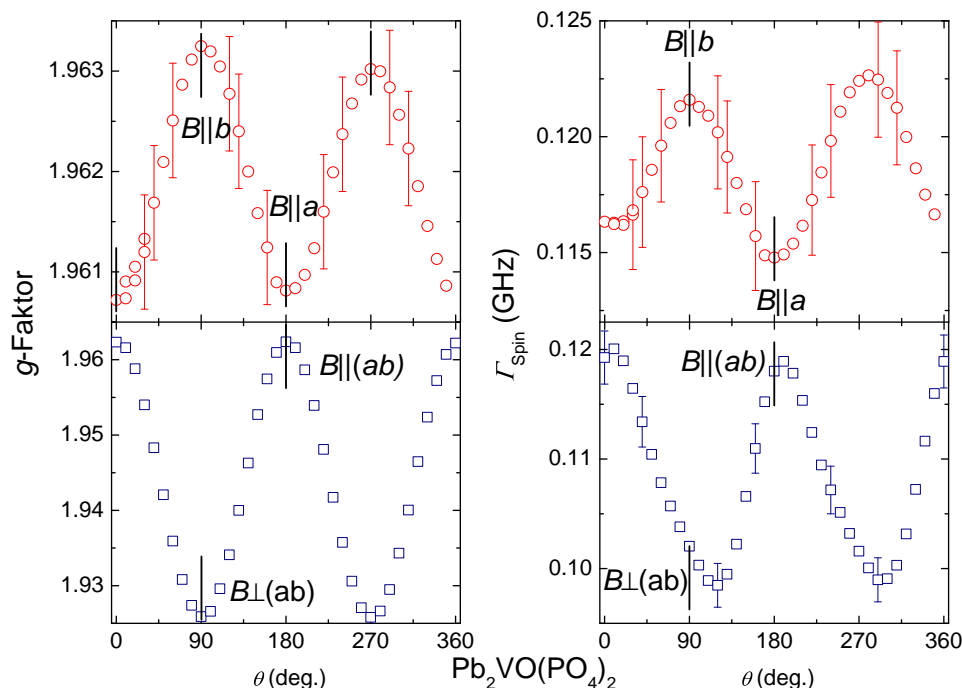


Abb. 4.16 – Winkelabhängigkeit des g -Faktors (links) und der Relaxationsrate Γ_{Spin} (rechts) von $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ bei 34 GHz und $T = 293$ K. Die oberen Bilder zeigen die Drehung um eine Achse senkrecht zu den $[\text{VOPO}_4]$ -Ebenen, die unteren Bilder eine Drehung um die $[110]$ -Achse.

leicht und wird für einige Winkel unsymmetrisch, was wiederum die Fitqualität beeinträchtigt. Die Relaxationsrate verhält sich ähnlich wie der g -Faktor: es gibt nur einen kleinen Unterschied von 0.007 GHz zwischen den Orientierungen entlang der a - und entlang der b -Achse.

Die Ergebnisse der Drehung um eine Achse in der Ebene ($[110]$) sind im unteren Teil des Bildes aufgetragen. Die Anisotropie ist hier eine Größenordnung stärker und der Unterschied zwischen der $B_{\perp}(ab)$ und der $B_{\parallel}(ab)$ Orientierung beträgt 0.037. Auch die Anisotropie der Linienbreite ist in dieser Orientierung größer und beträgt hier 0.022 GHz. Interessanterweise stimmen die Maxima und Minima der Linienbreite nicht mit denen des g -Faktors überein. Die Winkelabhängigkeit der Linienbreite zeigt Maxima bei 10° und 190° sowie Minima bei 120° und 290° . Diese Abweichungen liegen in der monoklinen Struktur von $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ begründet, können aber auch auf den Einfluss der anisotropen Austauschwechselwirkungen hinweisen. So hängt z.B. die von der Dzyaloshinsky-Moriya Wechselwirkung (DMW) hervorgerufene Verbreiterung der Linienbreite, von der Ausrichtung des magnetischen Feldes zu $\mathbf{D}_{i,j}$ ab (vgl. Gl. 2.33). Eine Abschätzung der zu erwartenden Beiträge zur Linienbreite durch die anisotropen Wechselwirkungen

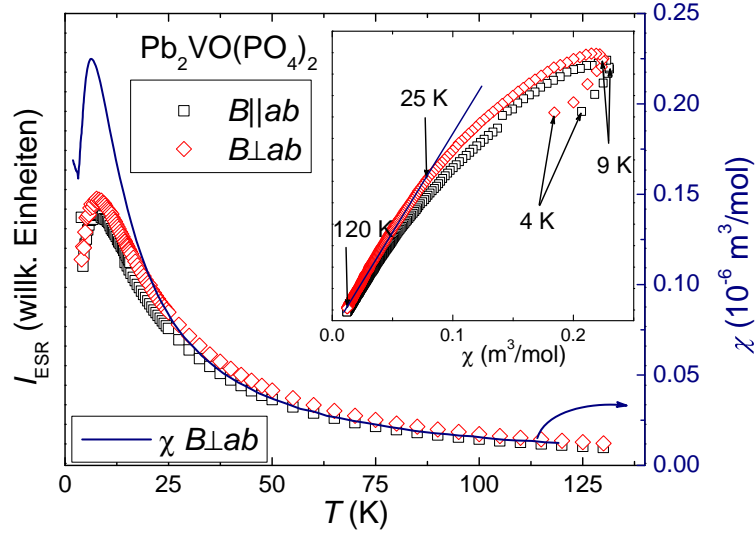


Abb. 4.17 – I_{ESR} für verschiedene Orientierungen ($B||ab$):□, $B\perp ab$):◇) von $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ bei 9.4 GHz zusammen mit der magnetischen Suszeptibilität χ für $B\perp ab$ (blaue Kurve). Das Inset zeigt die Intensität I_{ESR} als Funktion von χ . Daten für χ aus [153].

mit Gl. 2.32 und Gl. 2.34 ergibt für $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ eine Verbreiterung, die deutlich kleiner als 0.1 mT oder 0.003 GHz ist. Die Ursache für diesen Effekt ist damit allein in der monoklinen Kristallstruktur begründet.

4.3.2 Temperaturabhängigkeit

Wie auch in den anderen untersuchten Vanadiumverbindungen ist auch für $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ die Intensität bei hohen Temperaturen ($T > 25 \text{ K}$) proportional zur magnetischen Volumensuszeptibilität (siehe Abb. 4.17) und man kann davon ausgehen, dass die ESR in diesem Material ihren Ursprung in den V^{4+} -Ionen hat. Dieses Verhalten ändert sich erst in der Nähe des Maximums der Suszeptibilität bei $T_{\chi_{\text{max}}}$.

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten und der g -Faktoren ist in Abb. 4.18 aufgetragen. Sie ähnelt dem Verhalten der beiden Parameter in $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ (siehe Abb. 4.9). Es findet sich allerdings bis 300 K kein Minimum in der Linienbreite, stattdessen wird ΔB stetig mit steigenden Temperaturen kleiner. Die g -Faktoren zeigen oberhalb von $T = 10 \text{ K}$ kaum eine Abhängigkeit von der Temperatur.

Im rechten Teil von Abb. 4.18 ist das Temperaturverhalten der g -Faktoren und der Linienbreite für $T \leq 10 \text{ K}$ bei 34 GHz aufgetragen. Die Linienbreite steigt mit sinkender Temperatur besonders unterhalb von 5 K stark an und erreicht bei T_{N} ihr Maximum. Nach dem Unterschreiten des Phasenübergangs

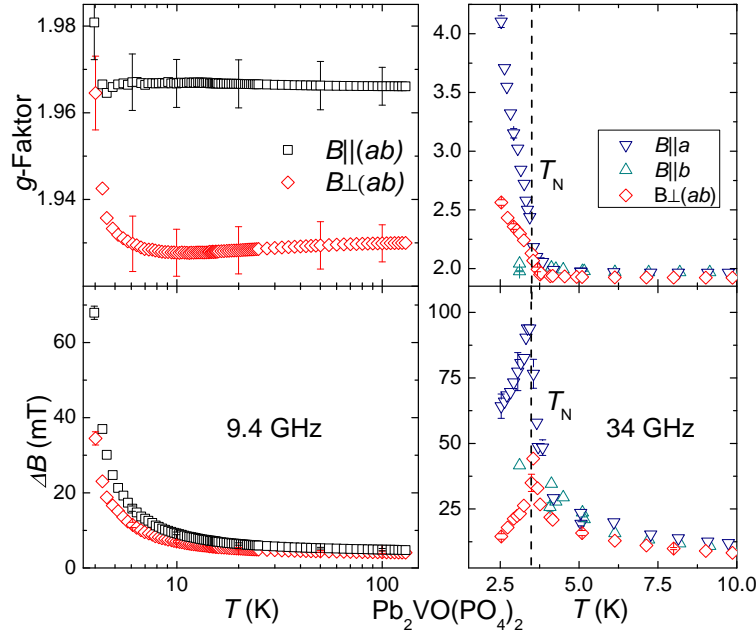


Abb. 4.18 – Temperaturabhängigkeit des g -Faktors (oben) und der Linienbreite ΔB (unten) von $Pb_2VO(PO_4)_2$ bei 9.4 GHz (links) in halb-logarithmischer Auftragung. Der rechte Teil zeigt dieselben Parameter in einem kleineren Temperaturbereich ($T \leq 10$ K) bei 34 GHz. Die Daten wurden bei verschiedenen Orientierungen des Magnetfeldes zu den Kristallachsen aufgenommen: $B \perp (ab)$ \diamond , $B \parallel (ab)$ \square , $B \parallel a$ ∇ , $B \parallel b$ \triangle .

sinkt die Linienbreite wieder deutlich mit der Temperatur ab. Das geschilderte Verhalten zeigt sich in allen drei untersuchten Orientierungen in unterschiedlich starker Ausprägung. Während die Linienbreite unterhalb T_N wieder kleiner wird, steigt der g -Faktor sehr stark an. Diese Verschiebung ist für die $B \parallel a$ -Orientierung besonders deutlich und man findet bei der tiefsten gemessenen Temperatur 2.5 K für $g_a = (4.10 \pm 0.05)$. Steht das Magnetfeld senkrecht zur (ab) -Ebene, ist der Anstieg weniger intensiv und g_{\perp} nimmt bei 2.5 K einen Wert von $g_{\perp} = (2.56 \pm 0.03)$ an. Leider ist das ESR-Spektrum für die Orientierung des Magnetfeldes entlang der b -Achse unterhalb von T_N nicht mehr beobachtbar. Des Weiteren wird das Signal für alle Orientierungen unterhalb von T_N stark unsymmetrisch, was den Fehler der Anpassung erhöht. Die Ursache für diese starke Verschiebung des g -Faktors sind die internen magnetischen Felder, die sich mit der einsetzenden kAF Ordnung bilden.

Zur Untersuchung der Relaxation bei tiefen Temperaturen wurde, wie auch in den anderen Vanadium-Verbindungen, das Temperaturverhalten mit den in Kapitel 2.6 vorgestellten Modellen angepasst. Die verwendeten Fitprozeduren waren die selben wie bei den anderen Verbindungen und die Ergebnisse sind in Abb. 4.19 aufgetragen. Zusätzlich war es, im Gegensatz zu den anderen Verbindun-

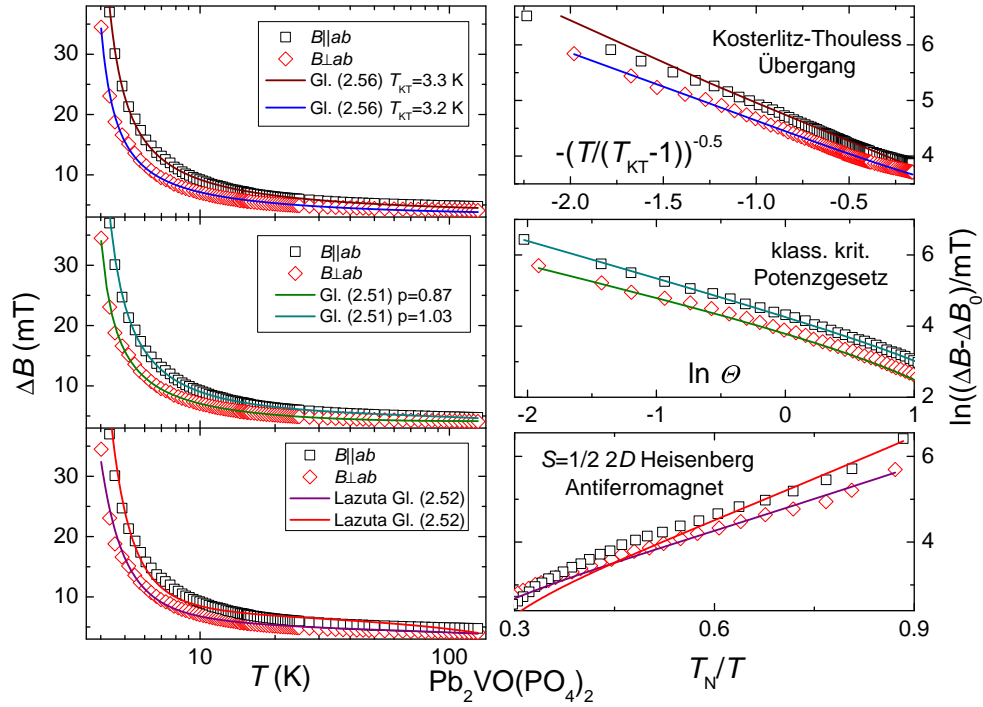


Abb. 4.19 – Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten von $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ zusammen mit Anpassungen der Daten. Auf der linken Seite sind die Daten und Fits in halb-logarithmischer Auftragung gezeigt, rechts davon jeweils in unterschiedlicher, der Fitfunktion angepasster Darstellung, damit der kritische Anstieg von ΔB linear sichtbar wird. Oben: Kosterlitz-Thouless Gl. 2.56, Mitte: klass. krit. Potenzgesetz Gl. 2.52 Unten: $S = 1/2$ -2D-Heisenberg AFM Gl. 2.55.

gen, möglich auch die Daten bei 34 GHz auszuwerten. Wie auch in $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ zeigen die Fits eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den Daten, in vielen Fällen sogar ohne eine Zufügung der nicht kritischen Anteile zur Linienbreite. Eine ausführliche Diskussion der Fit-Ergebnisse und Vergleich mit den anderen Verbindungen findet sich im folgenden Kapitel.

4.4 Zusammenfassung der ESR in den frustrierten Quadratgittern

In vorangegangenen Kapiteln wurden die Ergebnisse der ESR-Untersuchungen in den geschichteten Vanadiumphosphaten $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$, $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ sowie $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ vorgestellt. Diese drei Verbindungen gelten als Realisation der frustrierten Quadratgitter mit ferromagnetischer Wechselwirkung zum nächsten Nachbarn. Viele ihrer Eigenschaften wie die magnetische Suszeptibilität und die

spezifische Wärmekapazität können aus diesem Grund mit dem J_1 - J_2 -Modell und seiner Hochtemperaturentwicklung [156] beschrieben werden (siehe Kapitel 1.3 und 4.1).

Die ESR in allen drei Verbindungen hat ihrem Ursprung in den V^{4+} -Ionen, welche sich in einer pyramidalen Sauerstoffumgebung befinden. Die beobachteten g -Faktoren sind typisch für diese Konfiguration und entsprechen denen in anderer V^{4+} -Verbindungen ($Sr_2V_3O_9$ [163], NaV_2O_5 [164]). Leider konnten nur für $Pb_2VO(PO_4)_2$ einkristalline Proben untersucht werden, was eine genaue Untersuchung der Anisotropie von $SrZnVO(PO_4)_2$ und $BaCdVO(PO_4)_2$ verhinderte. Da alle Proben eine sehr ähnliche Kristallstruktur haben und auch die direkte Umgebung der Vanadiumatome vergleichbar ist, kann man mit einem Vergleich, der aus den Pulverspektren ermittelten g -Faktoren mit denen der Einkristalle eine Zuordnung zu einer Magnetfeldorientierung treffen. In Abb. 4.20 sind deshalb noch einmal die Temperaturabhängigkeit der g -Faktoren aller Verbindungen aufgetragen. Die g -Faktoren der als Linie 2 bezeichneten Anteile der Pulverspektren von $SrZnVO(PO_4)_2$ und $BaCdVO(PO_4)_2$ stimmen sehr gut mit dem für die Orientierung $B \perp (ab)$ bestimmten Wert von $Pb_2VO(PO_4)_2$ überein. Wird das externe Magnetfeld parallel zu den $[VOPO_4]$ -Ebenen angelegt, beobachtet man in $Pb_2VO(PO_4)_2$ einen größeren g -Faktor und die Werte der Linie 1 von $SrZnVO(PO_4)_2$ fallen mit den für $B \parallel a$ und $B \parallel b$ gemessenen Werten von $Pb_2VO(PO_4)_2$ zusammen. Linie 1 von $BaCdVO(PO_4)_2$ zeigt dagegen einen etwas geringeren g -Faktor. Die Ursache für diesen Unterschied ist wahrscheinlich in der unterschiedlich ausgeprägten Welligkeit der $[VOPO_4]$ -Ebenen zu suchen. Letztere ist in $BaCdVO(PO_4)_2$ deutlich geringer als in $SrZnVO(PO_4)_2$ und $Pb_2VO(PO_4)_2$, welche beide eine ähnliche Welligkeit besitzen (vgl. Abb. 4.1 und [31]).

Die g -Faktoren zeigen über weite Temperaturbereiche keine oder eine nur sehr geringe Temperaturabhängigkeit, was in Anbetracht der großen Kristallfeldaufspaltung der t_{2g} -Zustände und der dagegen sehr kleinen Austauschwechselwirkung in diesen Systemen den Erwartungen entspricht. Erst in der Nähe und unterhalb der magnetischen Phasenübergänge werden teilweise sehr deutliche g -Verschiebungen sichtbar, welche auf die sich aufbauenden internen Felder zurückgeführt werden können. Die geringe Anisotropie zusammen mit der Verschiebung der g -Faktoren bei tiefen Temperaturen sorgt leider dafür, dass sich in den polykristallinen Proben die Signale der beiden Feldorientierungen zu sehr überlappen, und damit in der Nähe des Phasenübergangs keine Anpassung der Pulverspektren mehr möglich ist.

Auch die Linienbreiten ändern sich über weite Bereiche der Temperaturskala für alle Verbindungen in ähnlicher Weise. Anders als die g -Faktoren zeigen sie Änderungen auch weit oberhalb von T_N : bei ca. 20 K nimmt der Anstieg der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite deutlich zu und ΔB steigt bei der Annäherung an T_N bis auf 100 mT. Dieses Verhalten ist typisch für $2D$ -Systeme und wird z.B. auch in K_2MnF_4 [80], $BaNi_2(PO_4)_2$ [20], $BaNi_2V_2O_8$ [108] oder $(H, Li, Na)CrO_2$ [24]

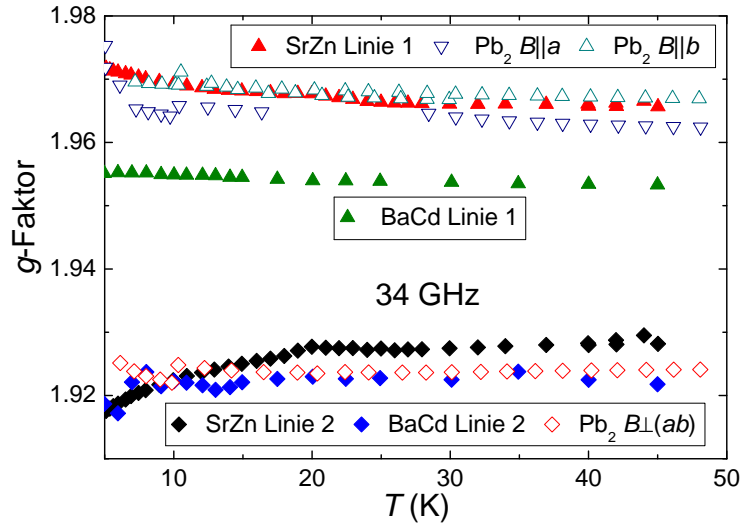
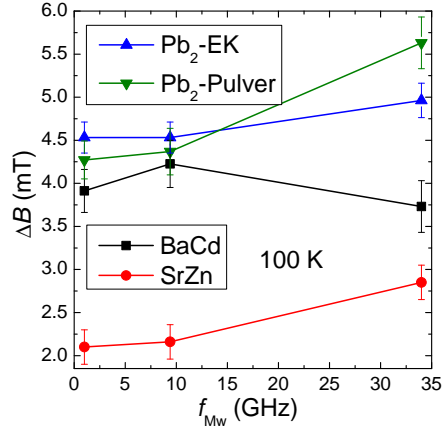


Abb. 4.20 – Vergleich der Temperaturabhängigkeit der g -Faktoren der $AA'VO(PO_4)_2$ -Verbindungen zwischen 10 und 50 K bei 34 GHz.

beobachtet. In $Pb_2VO(PO_4)_2$ und $BaCdVO(PO_4)_2$ sinkt ΔB mit steigender Temperatur leicht und zeigt im Gegensatz zu $SrZnVO(PO_4)_2$ kein Minimum. Oberhalb dieses Minimums lässt sich die Linienbreite von $SrZnVO(PO_4)_2$ sehr gut mittels Gl. 2.37 (Orbach-Prozess) anpassen, was darauf hinweist, dass Phononen für die Relaxation wichtig werden. Die durch den Fit bestimmte Kristallfeldaufspaltung liegt mit 2000-3000 K in der für diese Systeme zu erwarteten Größenordnung. Eine genauere Bestimmung erfordert allerdings Messungen bei Temperaturen deutlich über 500 K.

Um die für die ESR in den untersuchten Verbindungen relevanten Wechselwirkungen abzuschätzen, wurden die Beiträge der Dipol-Dipol und der anisotropen Wechselwirkungen bestimmt (vgl. Kapitel 2.1.4 und Kapitel 2.3). Es stellt sich dabei heraus, dass die Beiträge der beiden anisotropen Austauschwechselwirkungen zu ΔB mehrere Größenordnungen zu klein sind. Die Linienbreite wird, abgesehen von der Divergenz am Phasenübergang, allein durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung bestimmt. Man findet für letztere $\Delta B \approx 3$ mT in guter Übereinstimmung mit den Linienbreiten der drei untersuchten Systeme bei hohen Temperaturen. Um zu untersuchen, ob eine Frequenzabhängigkeit der Linienbreiten existiert, sind diese in Abb. 4.21 als Funktion der Frequenz dargestellt. Damit ein Vergleich zwischen den verschiedenen Proben möglich ist, sind jeweils die Mittelwerte der Linienbreiten aus der Anpassung der Spektren mit der Pulverfitfunktion und der Mittelwert der über alle Orientierungen der $Pb_2VO(PO_4)_2$ -Einkristalle bei 100 K aufgetragen. Besonders der Vergleich der poly- und einkristallinen Proben von $Pb_2VO(PO_4)_2$ miteinander ist hier interessant, denn die Daten des Pulverfits zeigen eine deutlich stärkere Verbreiterung der Linienbreite als die Einkristallda-

Abb. 4.21 – Frequenzabhängigkeit der Linienbreite der $AA'VO(PO_4)_2$ -Verbindungen bei 100 K. Dargestellt ist jeweils der Mittelwert über alle Magnetfeldorientierungen.



ten. Da die Probenqualität vergleichbar ist, muss man davon ausgehen, dass der Pulverfit bei 34 GHz ΔB leicht überschätzt. Somit ist in allen drei Verbindungen nur eine geringe Frequenzabhängigkeit in dem untersuchten Bereich zu beobachten und inhomogene Verbreiterungseffekte sind klein.

4.4.1 Analyse der Linienbreitendivergenz am Phasenübergang

Durch eine Analyse der Divergenz der Linienbreite kurz oberhalb von T_N lassen sich entscheidende Aussagen über die Art des Phasenübergangs treffen. Da es für das J_1 - J_2 -Modell keine theoretische Vorhersagen über das Verhalten der ESR-Linienbreite (wie z.B. in Tab. 2.1) beim Phasenübergang gibt, wurde die kritische Divergenz mit verschiedenen Vorhersagen für andere Modelle angepasst. Die Ergebnisse dieser Anpassung und die dabei ermittelten Parameter werden im Folgenden vorgestellt. Für die Fits wurden ein Potenzgesetz (Gl. 2.52), das die Verbreiterung durch die kritischen Fluktuationen am Phasenübergang berücksichtigt, sowie die Formeln von Chakravarty [105] und Lazuta [106] (Gl. 2.53-2.55), die für die ESR in einem 2D-Heisenberg Antiferromagneten entwickelt wurden, benutzt. Da in den verschiedenen Verbindungen auch Hinweise auf ein XY-Verhalten gefunden wurde (siehe Kapitel 4.1, S.102), sind die Daten auch mit Gl. 2.56 gefittet worden, welche einen Kosterlitz-Thouless-Übergang annimmt.

Anpassung mit einem Potenzgesetz

Die Ergebnisse der Anpassung mit Gl. 2.52 sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Wie man auch am Bestimmtheitsmaß R^2 sehen kann, beschreiben die Potenzgesetze die Daten sehr gut, allerdings stimmen die ermittelten kritischen Exponenten nur in zwei Fällen mit einem der in Tab. 2.1 angebenen Werte überein und variieren sehr stark zwischen den verschiedenen Verbindungen. Die Ursache für die verschiedenen

Tabelle 4.2 – Zusammenfassung der Fitergebnisse von $\Delta B(T)$ mit Gl. 2.52 in den AA'VO(PO₄)₂-Verbindungen. Bei der Anpassung war T_N kein Fitparameter.

Verbindung	Orientierung	$f_{\text{Mw}}(\text{GHz})$	klass. Krit. Verhalten p	Gl. 2.52 R^2
SrZnVO(PO ₄) ₂	Linie 1	9.4	1.41 ± 0.01	0.9992
	Linie 2		1.41 ± 0.02	0.9935
BaCdVO(PO ₄) ₂	Linie 1	9.4	0.56 ± 0.02	0.9952
	Linie 2		1.04 ± 0.02	0.9952
Pb ₂ VO(PO ₄) ₂	$B \perp (ab)$	9.4	0.87 ± 0.01	0.9984
	$B \parallel (ab)$		1.03 ± 0.01	0.9988
	$B \parallel a$	34	0.38 ± 0.08	0.3553
	$B \parallel b$		0.44 ± 0.07	0.2714
	$B \perp (ab)$		0.32 ± 0.03	0.9863

Exponenten könnten in einem zu großen Abstand vom Phasenübergang begründet sein, denn nur für die Messung der Pb₂VO(PO₄)₂-Einkristalle bei 34 GHz war es möglich die ESR-Spektren bis zu T_N und darunter hinaus auszuwerten. Es ist aber durchaus möglich, dass man aufgrund der Temperaturlösung nicht nah genug an T_N messen kann, um den korrekten kritischen Exponenten zu bestimmen, denn dieser kann auch vom Abstand zum Phasenübergang abhängen. So ändert sich der Exponent in mit 2% Fe dotiertem K₂MnF₄ von 2.5 bei der reduzierten Temperatur $\Theta = 1$ zu 0.6 bei $\Theta = 0.1$ [80].

Anpassung mit der Divergenz im 2D-Heisenberg Antiferromagneten

Nach den Vorhersagen für einen 2D-Heisenberg Antiferromagneten von Chakravarty [105] und Lazuta [106] hängt die Linienbreite besonders von der Spinsteifigkeit ρ_s und dem Verhältnis der antiferromagnetischen Korrelationslänge zum Abstand der Spins ab (siehe Kapitel 2.6). Die Anpassungen wurden mit den drei Gleichungen 2.53-2.55 durchgeführt, wobei alle eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den Daten zeigen. Tab. 4.3 enthält die Werte mit dem jeweils größten Bestimmtheitsmaß R^2 zusammen mit den aus dem Fit ermittelten Spinsteifigkeiten. Um letztere zu überprüfen, wurden die Spinsteifigkeiten mit Hilfe der von Shannon *et al.* [30] berechneten Suszeptibilität und den Spinwellengeschwindigkeiten v_s über die Relation $\chi_{\perp} = \rho_s/v_s^2$ abgeschätzt (siehe [30] Abschnitt 2.2.3). Man erhält für SrZnVO(PO₄)₂ $\rho_s = 3.8$ K, für BaCdVO(PO₄)₂ $\rho_s = 1.2$ K und für Pb₂VO(PO₄)₂ $\rho_s = 4.4$ K. Wenn auch der Vergleich mit Tab. 4.3 nur eine mäßige Übereinstimmung der Spinsteifigkeiten zeigt, wird dennoch der Trend

Tabelle 4.3 – Zusammenfassung der Fitergebnisse von $\Delta B(T)$ mit Gl. 2.53-2.55 in den $AA'VO(PO_4)_2$ -Verbindungen. Es wurden Anpassungen mit allen drei Gleichungen durchgeführt. Die Tabelle enthält die Werte mit dem jeweils größten Bestimmtheitsmaß R^2 .

Verbindung	Orientierung	$f_{Mw}(\text{GHz})$	2D AFM Fit ρ_s (K)	Gl. 2.53-2.55 R^2	Gl.
$SrZnVO(PO_4)_2$	Linie 1	9.4	4.00 ± 0.04	0.99412	2.55
	Linie 2		3.32 ± 0.04	0.99262	2.55
$BaCdVO(PO_4)_2$	Linie 1	9.4	0.41 ± 0.02	0.99652	2.53
	Linie 2		0.29 ± 0.01	0.99606	2.53
$Pb_2VO(PO_4)_2$	$B \perp (ab)$	9.4	3.63 ± 0.08	0.99	2.55
	$B \parallel (ab)$		4.55 ± 0.10	0.98556	2.55
	$B \parallel a$	34	5.72 ± 0.32	0.98833	2.55
	$B \parallel b$		2.47 ± 0.16	0.98854	2.55
	$B \perp (ab)$		4.58 ± 0.38	0.97866	2.55

zwischen den Verbindungen gut reproduziert. Man muss bei der Bewertung aber auch beachten, dass Chakravarty *et al.* und Lazuta bei ihren Berechnungen von einem unfrustrierten antiferromagnetischen Heisenbergmodell ausgehen, die untersuchten Verbindungen aber frustrierte Systeme mit ferromagnetischen und antiferromagnetischen Wechselwirkungen sind.

Anpassung mit der Divergenz am Kosterlitz-Thouless-Übergang

Die Bewegung der Vortizes in der Ebene sorgt für eine Vergrößerung der Linienbreite, welche von der Korrelationslänge der Vortizes untereinander abhängt (siehe Kapitel 2.6 und Kapitel 1.3.1). Wie man in Tab. 4.4 sieht, beschreiben auch die Anpassungen mit Gl. 2.56 die Daten von $SrZnVO(PO_4)_2$ und $Pb_2VO(PO_4)_2$ sehr gut. Für Linie 2 von $BaCdVO(PO_4)_2$ konnte eine gute Übereinstimmung, aber nur durch Verringerung des Exponenten des Nenners von Gl. 2.56 von 0.5 auf 0.1, erreicht werden. Bisher gibt es aber keine theoretischen Modelle, die diesen kleinen Wert erklären könnten. Ein Exponent von ≈ 0.4 wird zwar für die sogenannten Z_2 -Vortizes vorhergesagt, diese treten aber nur für Antiferromagneten auf einem Dreiecksgitter auf [165]. Der bestimmte Wert von T_{KT} ist für beide Linien von $BaCdVO(PO_4)_2$ entweder zu groß oder viel zu klein. Nach [27] und [28] sollte $T_{KT} \approx 0.85T_N$ sein, was für die beiden anderen Verbindungen erfüllt ist. Die Einkristalle von $Pb_2VO(PO_4)_2$ zeigen eine besonders gute Übereinstimmung mit

Tabelle 4.4 – Zusammenfassung der Fitergebnisse von $\Delta B(T)$ mit Gl. 2.56 in den AA'VO(PO₄)₂-Verbindungen.

Verbindung	Orientierung	f_{Res} (GHz)	Kosterlitz-Thouless $T_{\text{KT}}(\text{K})$	Fit Gl. 2.56 $T_{\text{KT}}/T_{\text{N}}$	R^2
SrZnVO(PO ₄) ₂	Linie 1	9.4	2.39±0.02	0.89	0.99959
	Linie 2		2.12±0.04	0.79	0.99417
BaCdVO(PO ₄) ₂	Linie 1	9.4	0.002	0.002	0.99559
	Linie 2 ^a		2.0±0.2	2	0.99175
Pb ₂ VO(PO ₄) ₂ ^b	$B \perp (ab)$	9.4	3.23±0.02	0.92	0.99737
	$B \parallel (ab)$		3.28±0.01	0.94	0.99904
	$a \parallel B$	34	2.93±0.04	0.84	0.99149
	$B \parallel b$		2.25±0.02	0.64	0.98842
	$B \perp (ab)$		3.12±0.04	0.89	0.99306

^a Um ΔB von Linie 2 von BaCdVO(PO₄)₂ zu fitten, musste der Exponent des Nenners von Gl. 2.56 auf 0.1 geändert werden.

^b Alle Anpassungen für Pb₂VO(PO₄)₂ mit Gl. 2.56 wurden ohne einen nicht-kritischen Beitrag zu ΔB durchgeführt.

Gl. 2.56, denn für den Fit war es nicht, wie für die anderen Verbindungen und Anpassungen, nötig, einen unkritischen Beitrag der Linienbreite zur Fitgleichung hinzuzufügen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Divergenz der Linienbreite von SrZnVO(PO₄)₂ und Pb₂VO(PO₄)₂ am besten durch einen Kosterlitz-Thouless Übergang beschrieben wird, der bei ca. 0.9 T_{N} stattfindet. Dies ist allerdings im Widerspruch zu den anderen Größen wie Suszeptibilität und spezifische Wärme, die sehr gut mit den Vorhersagen des J_1 - J_2 -Modells übereinstimmen, welches voraussetzt, dass alle drei Spinkomponenten wechselwirken. Im XY-Modell wechselwirken dagegen nur die zwei Spinkomponenten in der Ebene. Es konnte aber gezeigt werden, dass in quasi-2D-Systemen eine schwache Anisotropie in der Ebene ausreicht, um einen Übergang von Heisenbergsymmetrie zur XY-Symmetrie zu induzieren [160, 166]. Dieser Crossover findet in der Regel etwas oberhalb von T_{N} statt. Die Tatsache, dass sich die Momente in den Ebenen Pb₂VO(PO₄)₂ entlang der b -Achse anordnen, zeigt, dass solch eine Anisotropie existiert und damit auch der angesprochene Symmetrieübergang. Dieses Szenario wäre zudem auch in der Lage, die in der NMR und μSR [158, 161, 159] beobachteten kritischen Exponenten des Ordnungsparameters zu erklären. Sollten sich diese Annahmen weiter bestätigen, wären Pb₂VO(PO₄)₂ und SrZnVO(PO₄)₂ die ersten Verbin-

dungen mit einem Quadratgitter bei denen ein Kosterlitz-Thouless-Übergang nachgewiesen wurde. Allerdings ist bisher nicht klar, ob und welchen Einfluss die Frustration auf das Crossoververhalten hat, denn es gibt bisher keine Vorhersagen des J_1 - J_2 -Modells über das Verhalten der magnetischen Relaxation oder den kritischen Fluktuationen bei T_N .

Die Ergebnisse der ESR von $BaCdVO(PO_4)_2$ unterscheiden sich von denen der anderen Systeme. Die Anisotropie der g -Faktoren ist etwas kleiner und das Temperaturverhalten der Linienbreite lässt sich nicht mit einem Kosterlitz-Thouless Szenario beschreiben. Ob dies in der stärkeren Frustration oder der geringeren Welligkeit der $[VOPO_4]$ -Ebenen begründet ist, lässt sich nicht abschließend klären, da leider keine Einkristalle zur Verfügung standen. Außerdem ist T_N in dieser Verbindung zu weit außerhalb des Temperaturbereiches des ESR-Spektrometers, um das kritische Verhalten genauer zu untersuchen.

5 Leitungselektronen- spinresonanz in $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$

Es existieren nur wenige Beispiele für schwach magnetische Metalle, aber man findet in diesen Systemen wie z.B. ZrZn_2 , MnSi oder Ni_3Al / Ni_3Ga eine Fülle von interessanten und bisher unverstandenen physikalischen Eigenschaften. In diesem Zusammenhang ist das Verhalten dieser Verbindungen beim Unterdrücken des Magnetismus durch Druck oder Dotierung besonders interessant. So zeigen Theoretische Analysen [54, 55], dass sich bei einem Quantenphasenübergang von einem itineranten paramagnetischen Zustand zu einer ferromagnetischen Ordnung eine Vielzahl von exotischen Phasen bilden können. Das Phasendiagramm von $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ zeigt wahrscheinlich die Auswirkungen eines solchen Quantenphasenübergangs.

Da in $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ keine lokalen Momente existieren, wird die ESR direkt an den itineranten Elektronen beobachtet und lässt sich auch nur als Leitungselektronenspinresonanz (LESR) verstehen, weil die beobachteten Eigenschaften der Resonanz deutlich von einer ESR lokaler Momente in Metallen abweichen. Da die Auswertung der ESR-Parameter eine detaillierte Kenntnis der Bandstruktur erforderte, wurden auch eigene Bandstrukturechnungen für das System durchgeführt. Die untersuchten polykristallinen Proben wurden von Daniel Grüner am MPI CPfS, sowie Rafik Balou am Institut Néel in Grenoble [167, 168] hergestellt. Einkristalline Proben wurden von Andreas Neubauer an der TU München gezüchtet [169].

5.1 Das magnetische Phasendiagramm von $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$

$\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ gehört zu den sogenannten Laves-Phasen¹ und kristallisiert in der hexagonalen C14 Struktur ($P6_3/mmc$). Wie man in Abb. 5.1 sieht, existieren 2

¹Die Laves-Phasen sind intermetallische Verbindungen mit einer Zusammensetzung AB_2 . Die Kristallstrukturen repräsentieren tetraedrisch dicht gepackte Strukturen der Metallatome A und B.

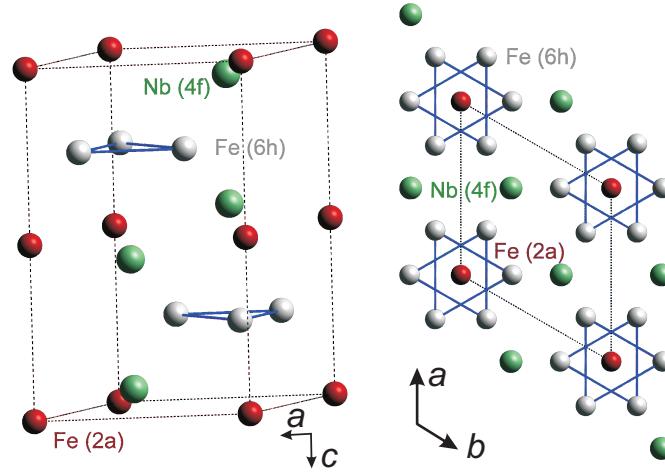


Abb. 5.1 – Kristallstruktur der C14-Lavesphase $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$ ($P6_3/mmc$). Die Fe-Atome auf der (2a)-Position sind rot, die auf der (6h)-Position grau dargestellt.

Positionen für die Fe-Atome und die Einheitszelle enthält insgesamt 8 Fe-Atome, von denen sich 2 auf der (2a)-Position und 6 auf der (6h)-Position befinden. Die Eisenatome auf den (6h)-Positionen bilden außerdem Ebenen mit einer Kagomestruktur aus.

Innerhalb des schmalen Homogenitätsbereichs der C14-Phase von $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$, welcher von $y = -0.06$ bis $y = 0.04$ reicht, findet man mehrere magnetische Phasenübergänge. Der Magnetismus in diesem System hat seinen Ursprung in den Leitungselektronen. Dies wird vor allem an dem sehr kleinem geordneten Moment von $\approx 0.03\mu_B/Fe$ deutlich [168]. Zum Vergleich: ein lokales Fe-Moment erreicht ca. $2.2\mu_B/Fe$. Auch das aus Curie-Weiss Fits der Suszeptibilität bestimmte fluktuierende Moment ist mit $\approx 1\mu_B$ viel größer als das geordnete Moment [168]. Ein weiterer Fakt, der für eine Ordnung der itineranten Ladungsträger spricht, ist, dass die Magnetisierung auch bei sehr hohen magnetischen Feldern von bis zu 60 T nicht sättigt [170].

An den Rändern der Fe- und der Nb-reichen Bereiche im Phasendiagramm befindet sich jeweils eine ferromagnetische Phase mit unterschiedlicher Ausprägung (blaue Bereiche in Abb. 5.2). So erreicht T_C bei $y = -0.06$ 30 K und bei $y = 0.04$ 72 K. Außerdem ist die remanente Magnetisierung für $y = 0.04$ doppelt so groß wie für $y = -0.06$. Transportmessungen und thermodynamische Größen der Fe-reichen Proben zeigen ein LFF-Verhalten bei tiefen Temperaturen [168].

Zwischen den beiden ferromagnetischen Phasen existiert eine magnetische Ordnung, die höchstwahrscheinlich vom Spindichtewellen (SDW)-Typ ist. Die genaue Natur dieser Phase ist noch nicht abschließend geklärt. Mit inelastischer

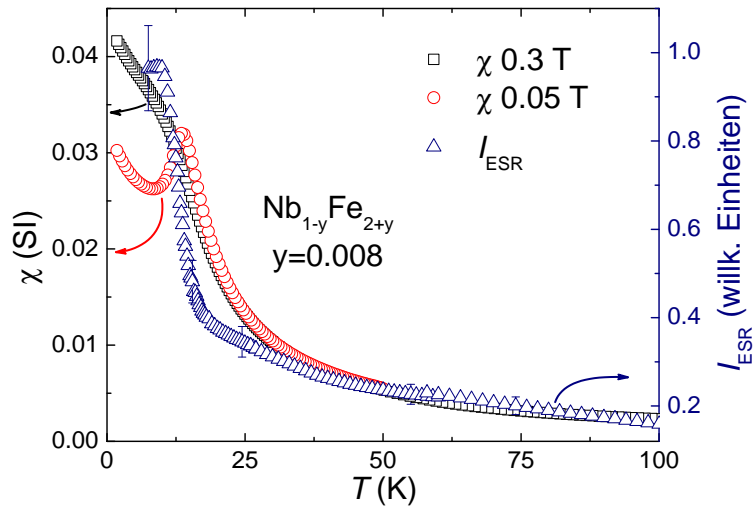


Abb. 5.3 – Intensität I_{ESR} der LESR von $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$ mit $y=0.008$ zusammen mit der Suszeptibilität χ bei 9.4 GHz.

5.2 LESR in polykristallinen $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$

Die ESR wurde sowohl an polykristallinen Proben als auch an Einkristallen untersucht. Aus dem Nb-reichen bzw. Fe-reichen ferromagnetischen Bereichen des Phasendiagramms wurde jeweils eine polykristalline Probe ausgewählt. Der interessantere SDW-Bereich wurde mit 2 polykristallinen Proben und 3 Einkristallen abgedeckt. Die untersuchten Proben sind in Abb. 5.2 mit schwarzen (polykristallin) und grünen (Einkristalle) Pfeilen gekennzeichnet.

Alle untersuchten Proben zeigen eine ESR, teils über weite Temperaturbereiche (4-300 K). Da besonders in Fe-Verbindungen ESR-aktive Fremdphasen entstehen können, ist die Qualität und Phasenreinheit der Proben besonders wichtig. Die untersuchten Proben wurden auch nach diesem Kriterium ausgewählt. Wie sich in den nächsten Kapiteln zeigen wird, ist das beobachtete Verhalten der ESR in $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$ nicht mit der Resonanz von Fremdphasen erklärbar. Man beobachtet also intrinsische Eigenschaften der Proben. So folgt auch die Intensität der ESR I_{ESR} , außerhalb der kritischen Bereiche der Phasenübergänge, für alle Proben stets der magnetischen Suszeptibilität. In Abb. 5.3 ist dies exemplarisch für die polykristalline Probe mit $y=0.008$ dargestellt.

5.2.1 Proben mit ferromagnetischer Ordnung

In Abb. 5.4 werden typische Spektren der beiden ferromagnetischen Proben mit $y=-0.035$ ($T_C = 14.5$ K) und $y=0.04$ ($T_C = 72$ K) für verschiedene Temperaturen bei 9.4 GHz gezeigt. In der paramagnetischen Phase zeigen beide eine lorentzförmige

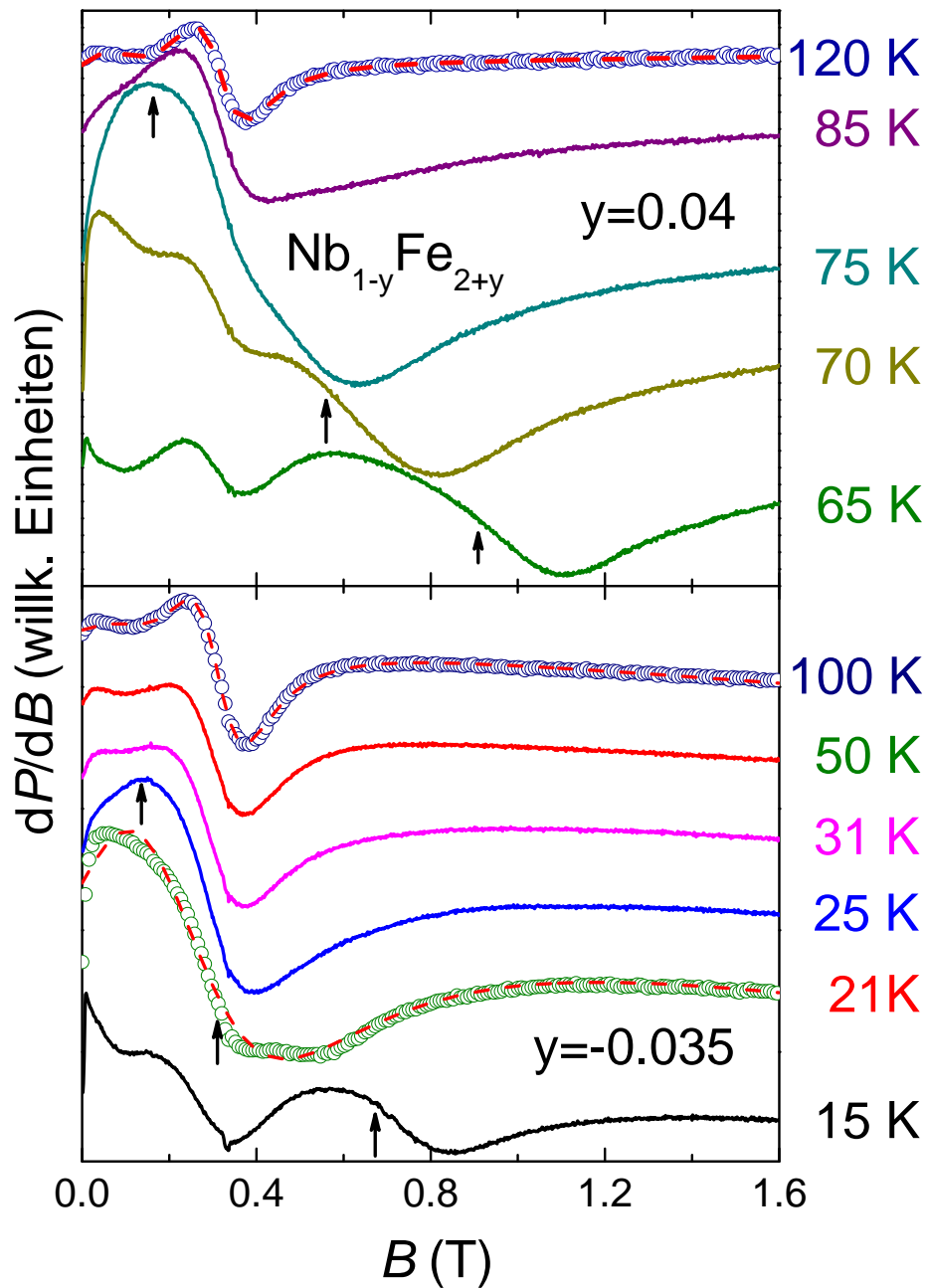


Abb. 5.4 – Typische ESR-Spektren der ferromagnetischen Proben mit $y=0.04$ ($T_C = 72$ K, oben) und $y=-0.035$ ($T_C = 14.5$ K, unten) für verschiedene Temperaturen. Die Spektren wurden bei 9.4 GHz aufgenommen. Oberhalb von T_C zeigen sich zusätzliche Strukturen (Pfeile). Die gestrichelten roten Linien zeigen jeweils einen Fit mit Gl. 2.12. Die Struktur bei 0.33 T wird vom Resonator verursacht.

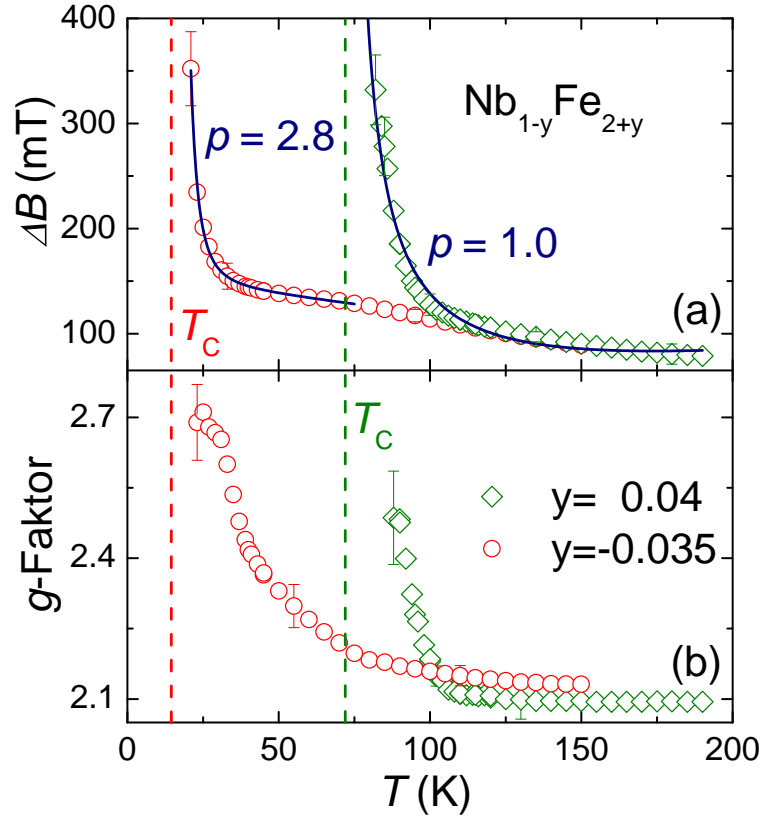


Abb. 5.5 – Temperaturabhängigkeit der Linienbreite (oben) und des g -Faktors (unten) für $y=0.04$ und $y=-0.035$ bei 9.4 GHz. Die durchgezogenen blauen Linien sind ein Fit mit Gl. 2.52. Die gestrichelten Linien markieren die Curie-Temperaturen T_C der Proben.

Resonanz, die sich sehr gut mit Gl. 2.12 anpassen lässt. Die Linienform oberhalb von T_C ist sehr symmetrisch. Daraus lässt sich ableiten, dass die Korngröße der Proben kleiner als die Eindringtiefe der Mikrowelle bei 9.4 GHz ist.

Die Einflüsse des Ferromagnetismus auf die Spektren sind ähnlich, wie für die in Kapitel 3 vorgestellten ferromagnetischen Ce-Verbindungen (vgl. Abb. 3.15 und 3.26). Die ESR-Spektren zeigen eine starke Verschiebung und bei T_C werden zusätzliche Resonanzmoden sichtbar. Diese beiden Fakten erschweren die Anpassung der Spektren und verhindern eine Auswertung der ESR-Parameter unterhalb von 81 K ($y=0.04$) bzw. 21 K ($y=0.035$). Außerdem verursacht die spontane Magnetisierung einen starken Anstieg von dP_{abs}/dB bei kleinen Feldern unterhalb von T_C .

Die Temperaturabhängigkeiten der Linienbreite ΔB und des g -Faktors sind in Abb. 5.5 dargestellt. In beiden Proben findet man ein ähnliches Verhalten der beiden Parameter. Die Linienbreite steigt mit sinkender Temperatur linear an, um dann nahe T_C zu divergieren. Diese Divergenz lässt sich mit einem Potenzgesetz

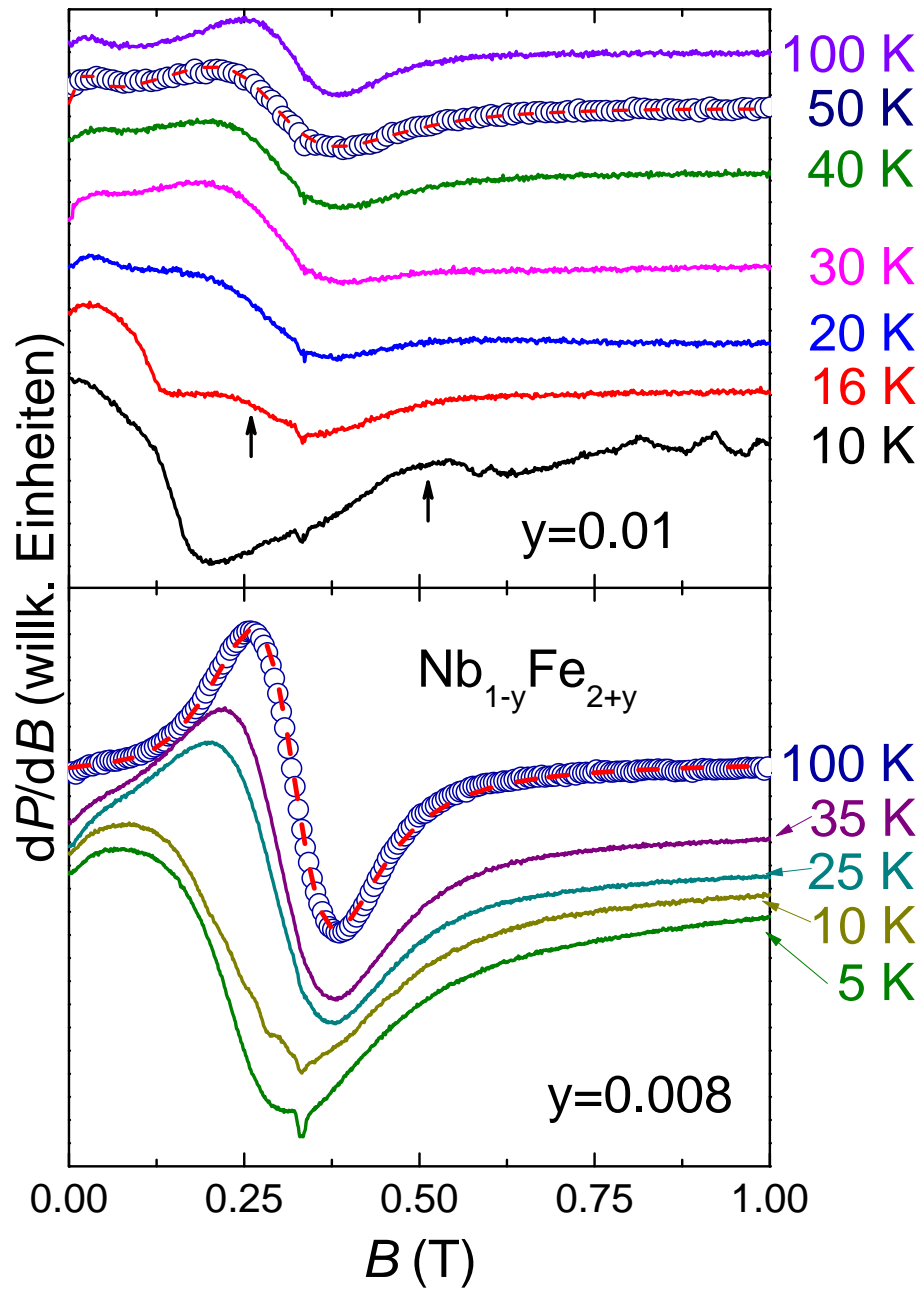


Abb. 5.6 – Typische ESR-Spektren der antiferromagnetischen Proben mit $y=0.01$ ($T_N = 22$ K, $T_C = 14$ K, oben) und $y=0.008$ ($T_N = 14.5$ K, unten) für verschiedene Temperaturen. Die Spektren wurden bei 9.4 GHz aufgenommen. Oberhalb von T_C zeigen sich für $y=0.01$ zusätzliche Strukturen (Pfeile). Die gestrichelten roten Linien zeigen jeweils einen Fit mit Gl. 2.12. Die Struktur bei 0.33 T wird vom Resonator verursacht.

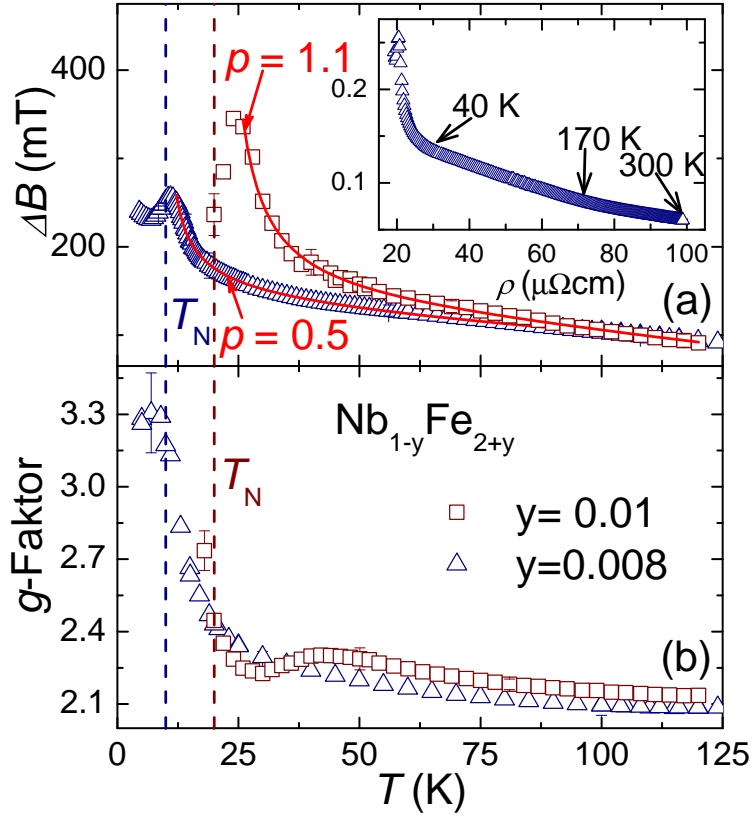


Abb. 5.7 – Temperaturabhängigkeit der Linienbreite (oben) und des g -Faktors (unten) für $y=0.01$ ($T_N = 22$ K, $T_C = 14$ K) und $y=0.008$ ($T_N = 14$ K) bei 9.4 GHz. Die durchgezogenen blauen Linien sind ein Fit mit Gl. 2.52. Die gestrichelten Linien markieren die Temperaturen der Phasenübergänge der einzelnen Proben, wobei für $y=0.01$ nur T_N eingezeichnet wurde. Das Inset zeigt ΔB von $y=0.008$ als Funktion des elektrischen Widerstandes.

(siehe Gl. 2.52) beschreiben, wobei die Übereinstimmung mit dieser Fitformel bei der Nb-reichen Probe besser ist. Man findet für die Probe mit $y=0.035$ einen kritischen Exponenten p von 2.8 und für die Probe mit $y=0.04$ $p = 1$. Der g -Faktor der Fe-reichen Probe ist oberhalb von 100 K nahezu temperaturunabhängig mit einem Wert von 2.10 ± 0.06 . Unterhalb dieser Temperatur steigt der Wert stark mit der Annäherung an T_C an. Der g -Faktor der Nb-reichen Probe zeigt ein ähnliches Verhalten, ist aber bei hohen Temperaturen leicht größer ($g = 2.13 \pm 0.06$).

5.2.2 Proben mit SDW-Ordnung

Die Spektren der polykristallinen Proben mit SDW-Ordnung sind in Abb. 5.6 dargestellt. In der paramagnetischen Phase lassen sich die Signale beider Proben

sehr gut mit einer Lorentzfunktion (Gl. 2.12) fitten. Der Übergang zur SDW-Phase erfolgt für die Probe mit $y=0.01$ bei 22 K und bei 14 K wird diese dann ferromagnetisch. Wie auch bei den anderen ferromagnetischen Proben von $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$ tauchen hier zusätzliche Strukturen oberhalb der kritischen Temperatur des Phasenübergangs auf (siehe schwarze Pfeile in Abb. 5.6). Die Auswertung der Spektren ist dadurch unterhalb von 18 K nicht möglich. Ein starker Anstieg von dP_{abs}/dB bei kleinen Feldern unterhalb von T_C kann in der Probe mit $y=0.01$ nicht beobachtet werden. In der Probe mit $y=0.008$ zeigt sich die SDW-Ordnung erst unterhalb von 14 K und zeigt damit eine Diskrepanz zur der aus den Gitterparametern bestimmten Stöchiometrie [168]. Bestimmt man die Zusammensetzung nach der magnetischen Ordnung, müsste diese $y \approx 0.004$ betragen. Auch hier ändert sich die Linienform deutlich mit der einsetzenden Ordnung.

Das Temperaturverhalten der Linienbreite ΔB und des g -Faktors ist für beide Proben in Abb. 5.7 dargestellt. Wie auch bei den ferromagnetischen Proben steigt die Linienbreite bei hohen Temperaturen linear mit fallender Temperatur und geht dann in der Nähe des Phasenübergangs in ein Potenzgesetz über. Ein Fit mit Gl. 2.52 liefert für $y=0.01$ einen kritischen Exponenten von $p = 1.1$ und für $y=0.008$ $p = 0.5$. Kurz oberhalb von T_N beobachtet man in beiden Proben ein Maximum in der Linienbreite.

Die Werte der g -Faktoren sind vergleichbar mit den ferromagnetischen Proben. Beide zeigen oberhalb von 100 K nahezu keine Temperaturabhängigkeit und man findet für $y=0.01$ $g = (2.13 \pm 0.06)$ und für $y=0.008$ $g = (2.10 \pm 0.06)$. Sie steigen mit sinkender Temperatur an und für $y=0.01$ beobachtet man ein Maximum und ein Minimum unterhalb von 50 K, deren Ursache wahrscheinlich in der Überlagerung des LESR-Signals mit den in den Einkristallen beobachteten zusätzlichen Signalen (siehe Kapitel 5.4.1) zu suchen ist.

5.2.3 Zusammenfassung polykristalline Proben

Vergleicht man die Eigenschaften der ESR in $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$ mit anderen schwach magnetischen Metallen wie $ZrZn_2$ [172] oder $TiBe_2$ [102] fällt auf, dass die Linienbreite in $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$ eine Größenordnung breiter ist. Einzig $MnSi$ hat eine vergleichbare Linienbreite [173]. Der Vergleich mit $MnSi$ ist besonders interessant, da auch für $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$ eine helikale Ordnung diskutiert wird. Es ist daher möglich, dass die in den antiferromagnetischen Proben beobachteten zusätzlichen Resonanzen und Veränderungen der Linienform unterhalb T_N auf den Einfluss einer helikalen Ordnung zurückzuführen sind. So beobachtet man z.B. beim kritischen Feld der konischen Phase von $MnSi$ ein Signal im ESR-Experiment [173]. Eine genaue Analyse ist aber nur mit Hilfe von orientierten Einkristallen möglich und wird bei der Behandlung der Messungen an diesen in Kapitel 5.4 vorgenommen.

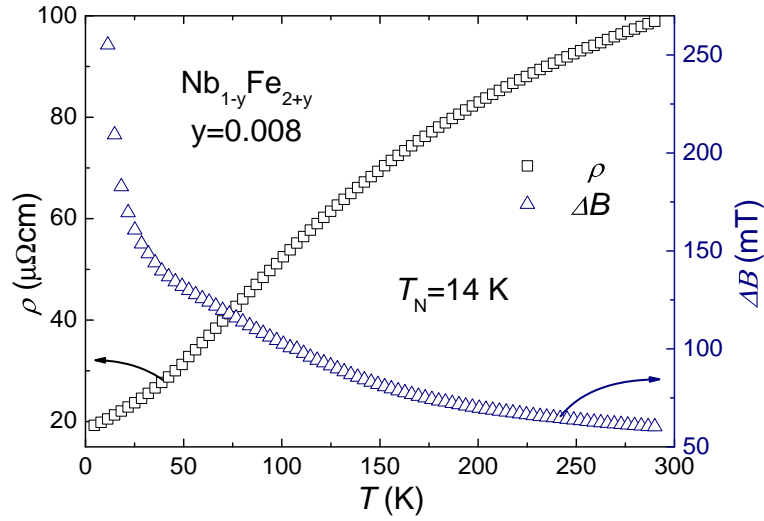


Abb. 5.8 – Vergleich der Temperaturabhängigkeiten des spezifischen elektrischen Widerstands und der Linienbreite der ESR für $y=0.008$.

Die Werte der g -Faktoren bei hohen Temperaturen von $g \approx 2.1$ sind für eine LESR zu erwarten. Ungewöhnlich ist allerdings die beobachtete Verschiebung des ESR-Signals oberhalb der magnetischen Ordnung. Diese ist trotz der geringen Magnetisierung in $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$ in der selben Größenordnung wie sie z.B. bei elementarem Ni [139] beobachtet wird. Auch die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite zeigt ein ungewöhnliches Verhalten. So steigt ΔB in allen untersuchten Proben im gesamten Temperaturbereich oberhalb der magnetischen Ordnung mit sinkender Temperatur an. Nach der Elliot-Yafet-Theorie für die LESR (vgl. Kapitel 2.5.2) würde man aber erwarten, dass die Linienbreite dem mit der Temperatur sinkendem elektrischen Widerstand folgt. Um dies zu verdeutlichen ist in Abb. 5.8 noch einmal die Linienbreite sowie der spezifische elektrische Widerstand der Probe mit $y=0.008$ gezeigt. Wie man deutlich sieht, verhalten sich die beiden Größen entgegengesetzt, während der Widerstand sinkt, steigt ΔB an. Eine angenommene ESR von einer Fe-Verunreinigung oder Fremdphase kann dieses Verhalten nicht erklären, da man auch hier eine mit der Temperatur sinkende Linienbreite erwarten würde (vgl. [83]).

Auch der Betrag der Linienbreite lässt sich nicht mit der Elliot-Yafet-Theorie begründen. Nutzt man Gl. 2.46 und 2.47 zur Abschätzung der Linienbreite und berücksichtigt außerdem die von Walsh *et al.* [103] eingeführte Verschmälerung aufgrund der Stoner-Verstärkung, ist die damit bestimmte Linienbreite zwei Größenordnungen zu groß.

Diese beiden zuletzt genannten Fakten lassen sich wahrscheinlich mit Hilfe der verallgemeinerten Elliot-Yafet Theorie erklären. Um zu überprüfen, ob diese Theorie auf $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$ anwendbar ist, benötigt man allerdings eine detaillierte

Kenntnis der Bandstruktur dieses Systems. Die dafür notwendigen Rechnungen und die Anwendung der Theorie werden im nächsten Kapitel erläutert.

5.3 Bandstruktur und verallgemeinerte Elliot-Yafet-Theorie in NbFe_2

Wie im vorherigen Kapitel erläutert, ist die Frage, ob die verallgemeinerte Elliot-Yafet-Theorie auf $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ anwendbar ist, nur mit einer detaillierten Kenntnis der Bandstruktur zu beantworten. Die bisher veröffentlichten Bandstrukturrechnungen [174, 175, 176] reichen dafür aber nicht aus, da vor allem die Frage, welche Zustände zu welchem Band beitragen, unbeantwortet bleibt. Dies ist aber von zentraler Bedeutung für die verallgemeinerte Elliot-Yafet-Theorie, da die Spin-Bahn-Kopplung nur Bänder gleicher Art und Symmetrie miteinander mischt (vgl. Kapitel 2.5.2). Aus diesem Grund wurden eigene Bandstrukturrechnungen mit Hilfe des DFT-Programms Full-Potential-Local-Orbital-Scheme (FPLO) in der Version 9.01-35 [61] durchgeführt. Es wurden dafür außerdem die Funktionale von Perdew und Wang [59] (LSDA) sowie Perdew *et al.* [60] (GGA) für den Austausch-Korrelationsterm verwendet. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Rechnungen vorgestellt und anschließend die Bedeutung für die LESR in $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ diskutiert.

Die berechnete unmagnetische Zustandsdichte ist in Abb. 5.9 dargestellt. Es zeigen sich keine Abweichungen zu den Ergebnissen der aktuelleren Berechnungen von Subedi und Singh [175] sowie Tompsett *et al.* [176]. Die Anteile der Fe- und Nb-Atome an der gesamten Zustandsdichte geben einen ersten Hinweis welche Zustände an der Fermienergie dominieren und damit auch die Eigenschaften von NbFe_2 bestimmen. Man sieht deutlich, dass die 3d-Orbitale der Fe-Atome auf der (6h)-Position die Zustandsdichte an der Fermikante bestimmen. Ihr Beitrag ist ca. drei mal so groß wie der der restlichen d-Zustände.

Aus der berechneten Zustandsdichte bei der Fermienergie $N(E_F)$ ergibt sich eine Stoner-Verstärkung von drei, was sehr viel kleiner ist als der aus Messungen der Suszeptibilität bestimmte Wert von 180 [167] (vgl. auch [176]). Da NbFe_2 wahrscheinlich in der Nähe eines Quantenphasenübergangs liegt und die DFT-Rechnungen den Einfluss von Quantenfluktuationen und starken Korrelationen unterschätzen, ist dieses Ergebnis nicht überraschend.

Um die magnetischen Eigenschaften weiter zu untersuchen, wurden auch „fixed spin moment“ (FSM)-Rechnungen durchgeführt. Dabei wird das magnetische Moment festgelegt und die Gesamtenergie der damit ermittelten Lösungen verglichen. In Abb. 5.10 sind die Ergebnisse der FSM-Rechnungen dargestellt. Es existieren zwei Minima bei $M = 0.19 \mu_B/\text{Fe}$ und $M = 0.94 \mu_B/\text{Fe}$, beide Werte sind weit über den beobachteten $0.03 \mu_B/\text{Fe}$. Aus dem Anstieg der gemeinsamen Tangente

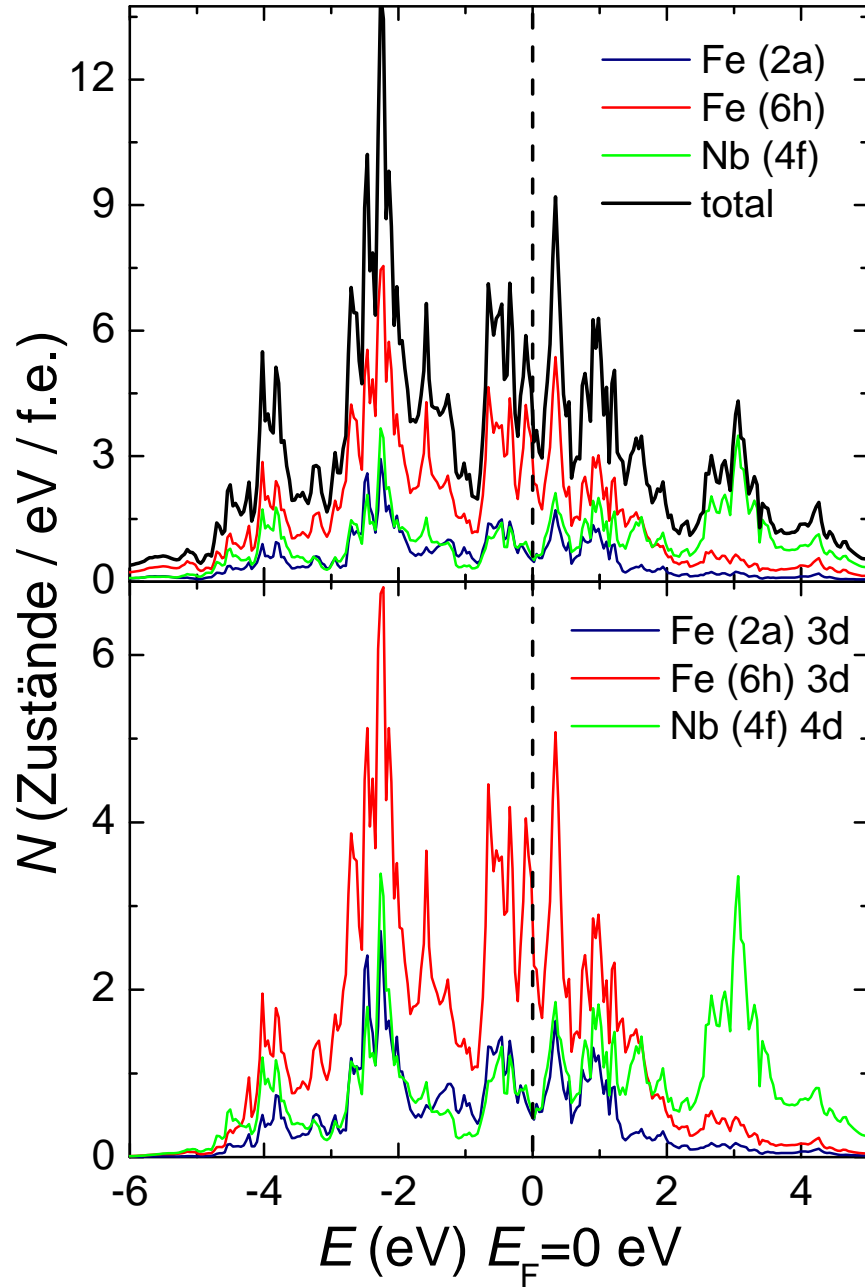


Abb. 5.9 – Nichtmagnetische elektronische Zustandsdichte N von NbFe_2 . Im oberen Teil ist die vollständige Zustandsdichte zusammen mit den Anteilen der verschiedenen Fe- und der Nb-Positionen gezeigt. Im unteren Teil sind nur die Anteile der 3d- bzw. 4d-Zustände des Fe und Nb an der Zustandsdichte dargestellt.

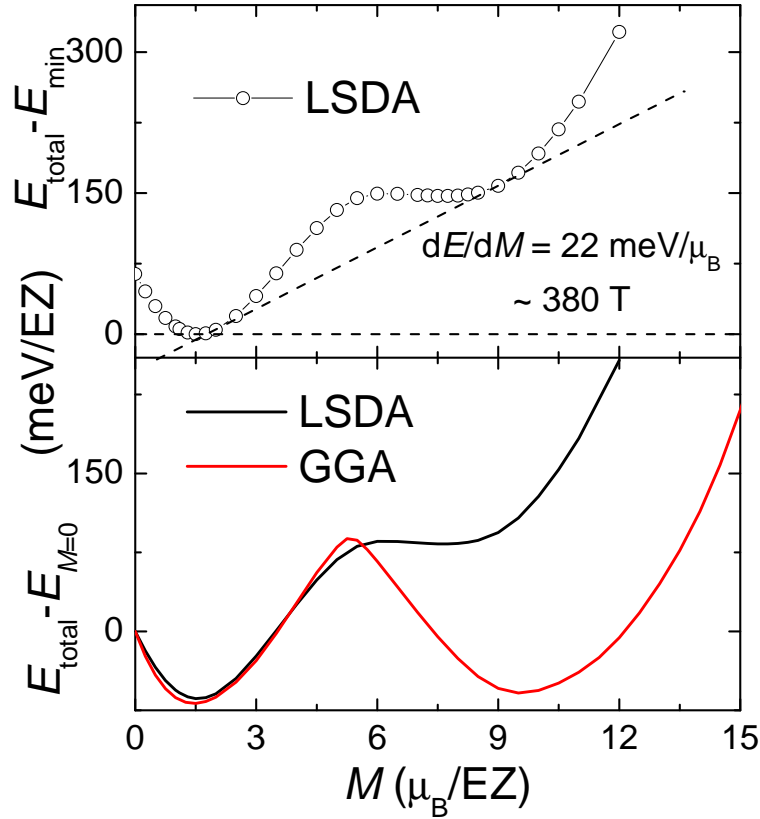


Abb. 5.10 – Ergebnisse der „fixed-spin-moment“ Rechnungen von $NbFe_2$. Es sind die Differenzen der Gesamtenergien mit dem Wert beim ersten Minimum E_{\min} (oben) bzw. bei $M = 0 \mu_B$ als Funktion des magnetischen Moments aufgetragen.

der beiden Minima lässt sich das kritische magnetische Feld für einen Übergang zwischen den beiden Zuständen bestimmen [177]. Aus den Rechnungen mit dem LSDA-Funktional ergibt sich ein kritisches Feld von 380 T. Wie man im unteren Teil von Abb. 5.10 aber sieht, hängt dieses Ergebnis stark von der Wahl des Funktionalen ab. Benutzt man das GGA-Funktional für den Austausch-Korrelationsterm, sinkt die Energie des zweiten Minima deutlich und man erhält für das kritische Feld ca. 21 T. Da in der Magnetisierung bis zu einem Feld von 60 T keine Anzeichen für einen Übergang zu finden sind, scheinen die LSDA-Rechnungen das System besser zu beschreiben. Der große Unterschied in den Ergebnissen zwischen LSDA und GGA-Funktionalen tritt nach empirischen Beobachtungen besonders bei Systemen auf, die sich nahe einer magnetischen Instabilität befinden.

Die nichtmagnetische Bandstruktur von $NbFe_2$ ist in Abb. 5.11 dargestellt. Wie man deutlich sieht, kreuzen eine Vielzahl von Bändern die Fermienergie. Nach der verallgemeinerten Elliot-Yafet-Theorie mischt die Spin-Bahn-Kopplung

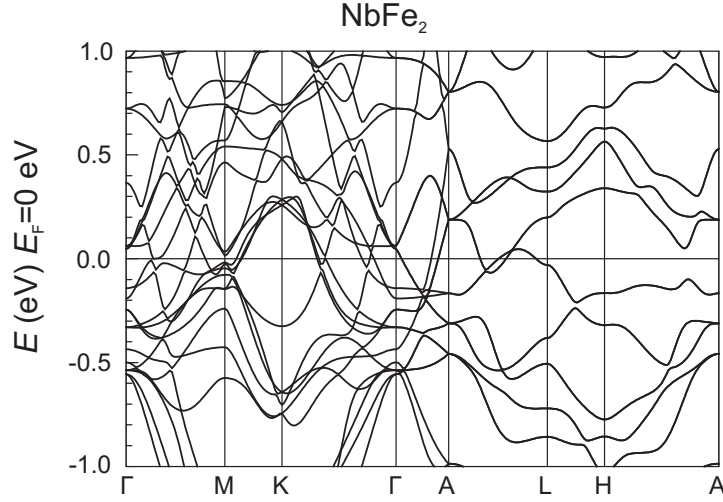


Abb. 5.11 – Ausschnitt aus der nichtmagnetischen Bandstruktur von NbFe_2 .

Zustände aus einem Leitungsband mit Zuständen aus einem „naheliegenden“ besetzten oder unbesetzten Band. Außerdem müssen die beiden gekoppelten Bänder den gleichen Ursprung haben und sehr dicht beieinander liegen. Der Bandabstand sollte deutlich kleiner als 1 eV sein. Man muss also nach Bändern, die die Fermienergie kreuzen und nach dazu parallelen Bändern suchen. Durch eine Analyse der lokalen Zustandsdichte der Fe (6h)-Positionen stellen sich deren d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale als dominierend in der Nähe der Fermienergie heraus. Ein kleinerer Beitrag stammt von den d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Zuständen. Der Anteil der verschiedenen 3d-Zustände ist in Abb. 5.12 durch unterschiedlich große Punkte dargestellt, rot für die $d_{xz/yz}$ - und schwarz für die d_{xy/x^2-y^2} -Zustände. In dieser Darstellung wird die Dominanz der $d_{xz/yz}$ -Orbitale an der Fermienergie besonders deutlich. Es wird auch deutlich, dass mehrere parallele Bänder existieren, die für eine Relaxation nach der verallgemeinerten Elliot-Yafet-Theorie in Frage kommen. Die betreffenden Bereiche der Brillouin-Zone sind durch blaue Ellipsen in Abb. 5.12 hervorgehoben.

Um einen Fit der experimentellen Daten mit der verallgemeinerten Elliot-Yafet-Theorie durchzuführen, werden die in Abb. 5.8 gezeigten Daten in Einheiten der Energie umgerechnet. Dazu wird die Streurrate $1/\tau$ aus dem elektrischen Widerstand bestimmt und die Linienbreite in Frequenzeinheiten umgerechnet (Γ_{Spin} , Gl. 2.23). In Abb. 5.13 wird dann $h\Gamma_{\text{Spin}}$ über $\Gamma = h/\tau$ aufgetragen. Benutzt man $h\Gamma_{\text{Spin}}$ und Γ und schreibt damit Gl. 2.49 um, findet man für die Fitfunktion:

$$h\Gamma_{\text{Spin}} = \frac{L_{\text{eff}}^2 \cdot \Gamma}{(\Gamma^2 + \Delta E_{\text{eff}}^2)}. \quad (5.1)$$

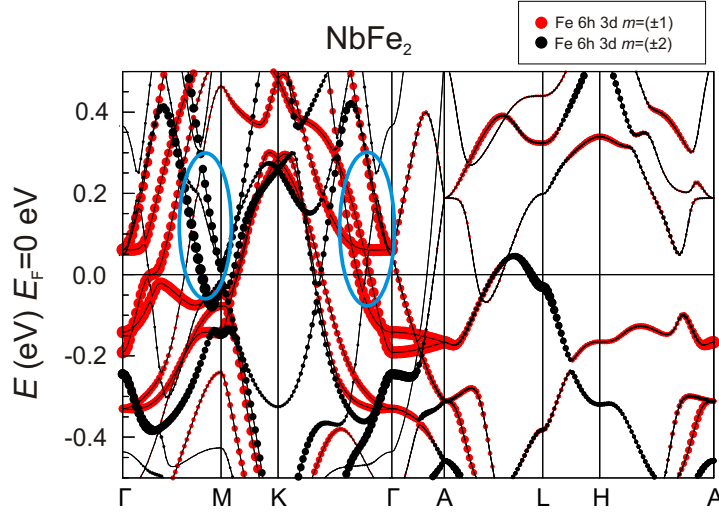


Abb. 5.12 – Ausschnitt aus der nichtmagnetischen Bandstruktur von $NbFe_2$. Die Punkte zeigen den Anteil der verschiedenen Fe 3d-Orbitale an den Bändern an. Die blauen Ellipsen kennzeichnen die Bänder, die für eine Relaxation nach der verallgemeinerten Elliot-Yafet-Theorie in Frage kommen.

ΔE_{eff} und L_{eff} sind effektive Werte des Bandabstands bzw. das Matrixelement der Spin-Bahn-Kopplung. Der Fit mit Gl. 5.1 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Man findet 0.2 eV für ΔE_{eff} , was im Einklang mit dem aus der Bandstruktur erwarteten Abstand der Bänder steht. Die ermittelte Stärke der Spin-Bahn-Kopplung ist mit 3 meV sehr klein. Dies ist aber typisch für 3d-Verbindungen, da das Kristallfeld den Bahndrehimpuls auslöscht. Für die anderen untersuchten Proben findet man eine ähnlich gute Überstimmung und die Fits ergeben die selben Parameter.

5.4 LESR in einkristallinen Proben von $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$

5.4.1 Fe-reicher Einkristall: $y=0.016$

Der Einkristall hat eine Zusammensetzung von $y=0.016$ und wurde mittels Zonenschmelzen in einem Spiegelofen hergestellt [170, 169]. In dieser Probe tritt der Übergang zur SDW-Phase bei $T_N = 31$ K auf. Senkt man die Temperatur weiter, wird die Probe bei $T_C = 25$ K ferromagnetisch. Untersuchungen der magnetischen Anisotropie deuten auf eine Ising-artige Symmetrie der ferromagnetischen Phase hin [170, 178]. Die Probe wird im folgenden kurz OFZ28-4 genannt.

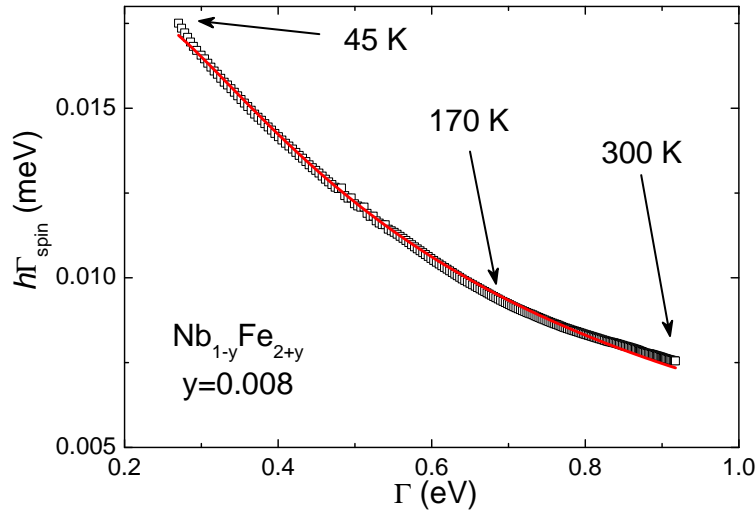


Abb. 5.13 – Die Linienbreite als Funktion der Streurrate in $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$ mit $y=0.008$. Die rote Kurve ist ein Fit mit Gl. 5.1.

Die LESR von OFZ28-4 ist in einem großen Temperaturbereich beobachtbar. In Abb. 5.14 sind einige der aufgezeichneten Spektren dargestellt. Oberhalb von 40 K findet man für alle untersuchten Orientierungen ein LESR-Signal, welches sich gut mit einer Lorentzfunktion (Gl. 2.12) anpassen lässt. Legt man das magnetische Feld in der hexagonalen Ebene entlang der a -Achse an und verringert die Temperatur unter 40 K, erscheint ein sehr breites zusätzliches Signal, das mit sinkender Temperatur zu höheren Feldern schiebt und kurz unterhalb T_N den beobachtbaren Feldbereich verlässt. Dieses Signal wird im weiteren als „breites Signal“ bezeichnet und lässt sich gut durch eine zweite Lorentzlinie in der Fitfunktion beschreiben (siehe blauer Pfeil in Abb. 5.14). Bei weiterem Absenken der Temperatur beobachtet man ein drittes Signal, das im Folgenden als „kleines Signal“ bezeichnet wird. Es ist allerdings sehr viel schmäler und weniger intensiv als das vorher beschriebene (siehe grüner Pfeil in Abb. 5.14). Auch dieses Signal schiebt mit sinkender Temperatur zu höheren Feldern und ist außerdem unterhalb von 20 K nicht mehr wahrnehmbar. Legt man das magnetische Feld entlang der c -Achse an, sind die beiden zuvor beschriebenen Signale nicht beobachtbar. Stattdessen beobachtet man zwischen T_N und 25 K einen Dip (schwarze Pfeile in Abb. 5.14), der eine Anpassung des ESR-Signals mit Gl. 2.12 in diesem Temperaturbereich verhindert. Auffällig ist die Ähnlichkeit dieses Dip mit dem in $CeFeAs_{0.7}P_{0.3}O$ beobachteten (vgl. Abb. 3.26). In beiden Kristallen erscheint diese Anomalie in einer antiferromagnetischen Phase, die sich oberhalb einer weiteren ferromagnetischen Phase befindet (vgl. Abb. 5.2 u. 3.12). In der Ce-Verbindung korreliert dieser Dip mit einer Anomalie in der

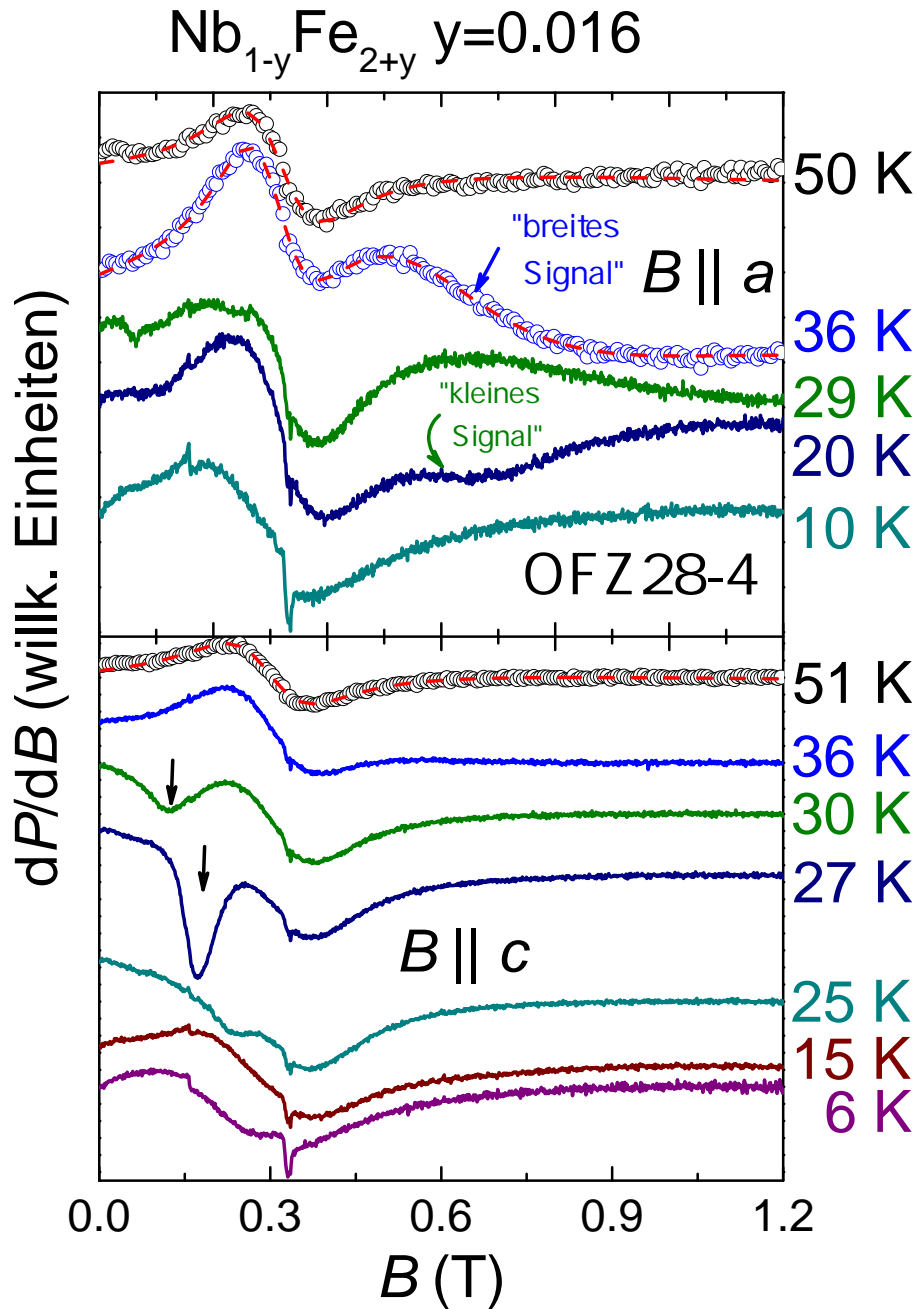


Abb. 5.14 – Typische ESR-Spektren von OFZ28-4 ($T_N = 31 \text{ K}$, $T_C = 25 \text{ K}$) für verschiedene Temperaturen und Orientierungen. Die Spektren wurden bei 9.4 GHz aufgenommen. Unterhalb von 40 K zeigen sich zusätzliche Signale (blauer und grüner Pfeil). Die schwarzen Pfeile markieren einen „Dip“ im Spektrum. Die gestrichelten roten Linien zeigen jeweils einen Fit mit Gl. 2.12. Die Struktur bei 0.33 T wird vom Resonator verursacht. Das schwache, schmale Signal bei 0.16 T hat seinen Ursprung in Fe-Einschlüssen des für Kryostat und Probenröhrchen verwendeten Quarzglases.

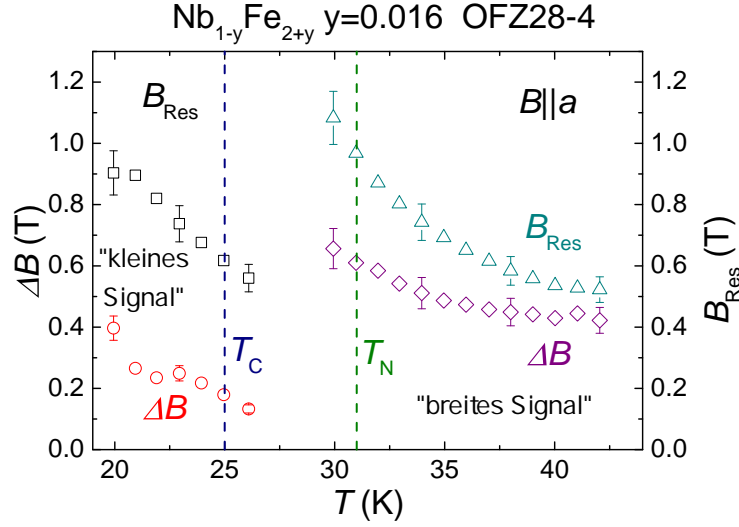


Abb. 5.15 – Temperaturabhängigkeit des Resonanzfeldes B_{Res} und der Linienbreite ΔB der beiden zusätzlich beobachteten Signale in OFZ28-4 $y = 0.016$. Die gestrichelten Linien markieren die Temperaturen der Phasenübergänge der Probe.

Feldabhängigkeit der isothermen Magnetisierung. Die Magnetisierungsdaten von OFZ28-4 zeigen aber keine ähnliche Anomalie.

Um die zusätzlichen Signale („breites Signal“, „kleines Signal“) genauer zu analysieren, sind deren Resonanzfeld und Linienbreite in Abb. 5.15 aufgetragen. Sowohl die Linienbreite als auch B_{Res} steigen mit sinkender Temperatur. Die wahrscheinlichste Ursache für diese Beobachtungen sind zusätzliche Resonanzmoden, die durch die magnetische Ordnung hervorgerufen werden. So beobachteten z.B. Date *et al.* [173] bei ESR-Messungen an MnSi verschiedene zusätzliche Resonanzmoden, die sie unter anderem mit den kritischen Feldern der helikalen und ferromagnetischen Ordnung in diesem System in Verbindung brachten. Allerdings können diese Signale auch auf magnetische Verunreinigungen oder Inhomogenitäten innerhalb der Probe zurückgehen. Eine abschließende Klärung der Ursache ist leider nicht möglich, da der zur Verfügung stehende Feldbereich zu klein ist, um die verschiedenen Möglichkeiten, etwa anhand der Temperaturabhängigkeit, gegeneinander abzuwägen.

Das eigentliche LESR-Signal, dass z.B. bei $T = 50$ K das Spektrum dominiert (siehe Abb. 5.14 oben), verhält sich ähnlich wie in den polykristallinen Proben beobachtet. Abb. 5.16 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite und des g -Faktors für die verschiedenen Orientierungen. Da in der hexagonalen Ebene nur die Richtung der a -Achse bekannt ist, ist eine eindeutige Zuordnung zur b -Achse oder der $[110]$ -Richtung nicht möglich. Beim Vergleich der Messungen mit einem Winkel vom 120° und 240° zwischen a -Achse und dem B -Feld hat sich aber herausgestellt, dass der Unterschied zwischen den beiden Orientierungen ($B \parallel b$;

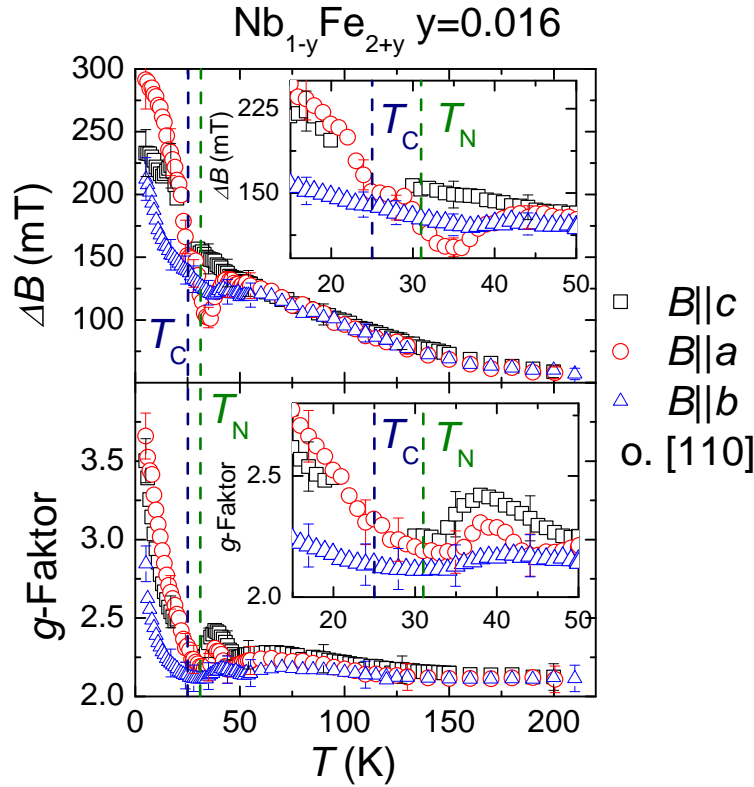


Abb. 5.16 – Temperaturabhängigkeit der Linienbreite (oben) und des g -Faktors (unten) für OFZ28-4 ($y=0.016$) mit $T_N = 31$ K und $T_C = 25$ K bei 9.4 GHz. Um den Unterschied zwischen den verschiedenen Orientierungen besser zu verdeutlichen, zeigen die Insets eine Vergrößerung der Darstellung zwischen 15 und 50 K. Die gestrichelten Linien markieren die Temperaturen der Phasenübergänge der Probe.

[110]) im Rahmen der Messgenauigkeit vernachlässigbar ist. Die Anisotropie der LESR-Parameter ist oberhalb von 50 K nur schwach ausgeprägt. Bei hohen Temperaturen findet man ähnlich große Werte für die Linienbreite und den g -Faktor wie in den polykristallinen Proben. Außerdem steigt auch hier die Linienbreite mit sinkender Temperatur für den gesamten Bereich $T > 50$ K an. Der Einfluss der Phasenübergänge sorgt dann für eine große Verstärkung dieses Anstiegs. Der g -Faktor wird besonders unterhalb von T_C größer, was auf den Einfluss von Demagnetisierungseffekten und der Anisotropieenergie des Ferromagneten hinweist. Da die Magnetisierung der Proben aber relativ klein ist, kann die Demagnetisierung wahrscheinlich vernachlässigt werden. Eine Bestimmung der Anisotropiefelder ist aufgrund der großen Linienbreite und des schwachen Signals nicht möglich [179].

5.4.2 Stöchiometrischer Einkristall: $NbFe_2$

Diese Probe wurde wie OFZ28-4 durch Zonenschmelzen im Spiegelofen hergestellt [170, 169] und wird im Folgenden kurz als OFZ29-2 bezeichnet. Der Übergang zur SDW-Phase erfolgt bei $T_N = 10$ K. Wie in dem anderen bisher untersuchten Einkristall ist die ESR auch in OFZ29-2 in einem weiten Temperaturbereich beobachtbar. Allerdings ist, im Gegensatz zu OFZ28-4, bei der Orientierung des Magnetfeldes parallel zur Basalebene und senkrecht zur c -Achse unterhalb von 22 K kein LESR-Signal mehr messbar. Einzig die auch in OFZ28-4 beobachtete und als „breites Signal“ bezeichnete Linie wird in dieser Orientierung unterhalb von 20 K sichtbar. Das „breite Signal“ von OFZ29-2 ist bei einem Winkel zwischen Magnetfeld und a -Achse von ca. 40° am deutlichsten sichtbar, weshalb diese Orientierung für die Darstellung in den Abb. 5.17 und 5.18 ausgewählt wurde. Einen Dip, wie er für die $B \parallel c$ -Orientierung in OFZ28-4 beobachtet wurde, findet man in OFZ29-2 nicht.

Die Temperaturabhängigkeit von Linienbreite und Resonanzfeld des „breiten Signals“ wird in Abb. 5.18 dargestellt. Beide Größen steigen mit sinkender Temperatur. Wie in OFZ28-4 erscheint das „breite Signal“ kurz oberhalb des Phasenübergangs und lässt sich bis in die SDW-Phase hinein verfolgen. Leider kann eine weitergehende Interpretation nicht durchgeführt werden, denn der zur Verfügung stehende Feldbereich ist wie bei OFZ28-4 auch hier zu klein.

Schon bei hohen Temperaturen zeigt sich eine ausgeprägte Anisotropie der LESR-Parameter, wie man in Abb. 5.19 deutlich sehen kann. Dort ist die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite und des g -Faktors aufgetragen. Aufgrund der großen Linienbreite und dem großen g -Faktor kann das Signal für $B \parallel c$ nicht unterhalb T_N ausgewertet werden. Für beide Orientierungen steigt die Linienbreite linear mit sinkender Temperatur an, wobei der Anstieg für $B \perp c$ leicht größer ist. Kurz oberhalb von T_N steigt ΔB schneller an und für $B \perp c$ zeigt sich ein Maximum. Während g_\perp oberhalb von 50 K nahezu keine Temperaturabhängigkeit zeigt, steigt g_\parallel monoton mit sinkender Temperatur an. Oberhalb von T_N wird der Anstieg in der Temperaturabhängigkeit der g -Faktoren größer. Man findet für $B \perp c$ ein Maximum bei der gleichen Temperatur bei der auch die Linienbreite maximal wird. Die Anisotropie oberhalb der magnetischen Ordnung ist für OFZ29-2 deutlich ausgeprägter als für OFZ24-8. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da man bisher davon ausging, dass sich die magnetische Anisotropie außerhalb der SDW-Phase nicht ändert.

5.4.3 Nb-reicher Einkristall: $y = -0.008$

Dieser Einkristall wurde nicht wie die beiden anderen durch Zonenschmelzen hergestellt, sondern es wurde stattdessen die Czochralski-Methode verwendet. Die auf diese Weise hergestellten Proben sind allerdings von schlechterer Qualität als

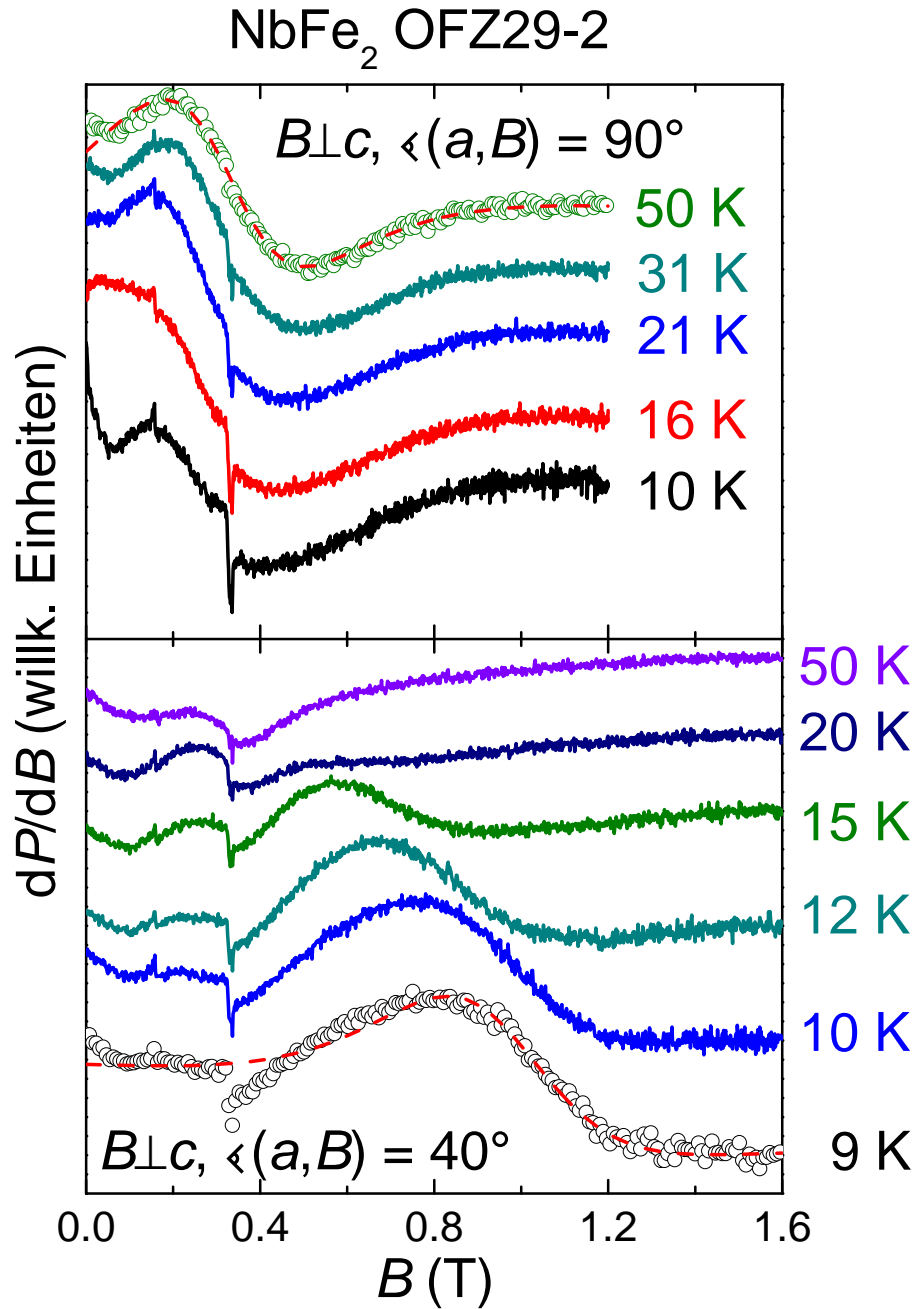


Abb. 5.17 – Typische ESR-Spektren (oben) und das „breite Signal“ (unten) von OFZ29-2 ($T_N = 10$ K) für verschiedene Temperaturen. Die Spektren wurden bei 9.4 GHz aufgenommen. Die gestrichelten roten Linien zeigen jeweils einen Fit mit Gl. 2.12. Die Struktur bei 0.33 T wird vom Resonator verursacht. Das schwache und schmale Signal bei 0.16 T hat seinen Ursprung in Fe-Einschlüssen des für Kryostat und Probenröhrchen verwendeten Quarzglases.

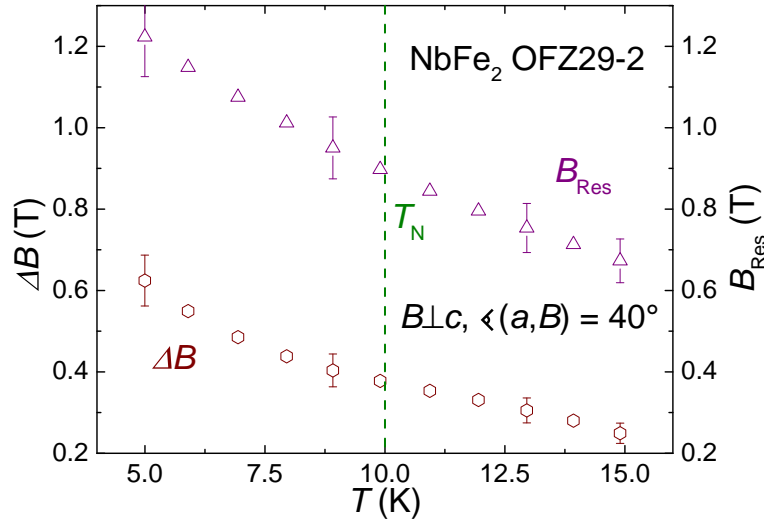


Abb. 5.18 – Temperaturabhängigkeit des Resonanzfeldes B_{Res} und der Linienbreite ΔB des „breiten Signals“ von OFZ29-2. Die gestrichelte Linie markiert die Temperatur des Phasenübergang der Probe.

die im Spiegelofen gezüchteten [170]. Die SDW-Phase tritt in dieser Probe, die im Folgenden kurz als L2.1 bezeichnet wird, bei $T_N = 3.6$ K auf.

In L2.1 wird die ESR erst unterhalb von 40 K und nur für $B \parallel a$ sichtbar. Einige der beobachteten Spektren sind in Abb. 5.20 dargestellt. Trotz der schlechteren Probenqualität werden keine zusätzlichen Signale oder Dips wie in den anderen Einkristallen beobachtet.

Die Temperaturabhängigkeit der LESR-Parameter von L2.1 sind in Abb. 5.21 dargestellt. Die Linienbreite zeigt bei ca. 25 K ein Minimum und steigt dann mit sinkender Temperatur an. Der g -Faktor verhält sich ähnlich. Allerdings ist das Minimum bei etwa 18 K. Im Vergleich zu den anderen untersuchten poly- und einkristallinen $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$ -Proben sind der Anstieg und die erreichten Werte der Linienbreite und des g -Faktors deutlich kleiner. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dies im Zusammenhang mit dem bereits stark unterdrückten Magnetismus steht, denn in L2.1 hat mit 3.6 K die niedrigste Übergangstemperatur zur magnetischen (SDW-)Phase von allen Proben.

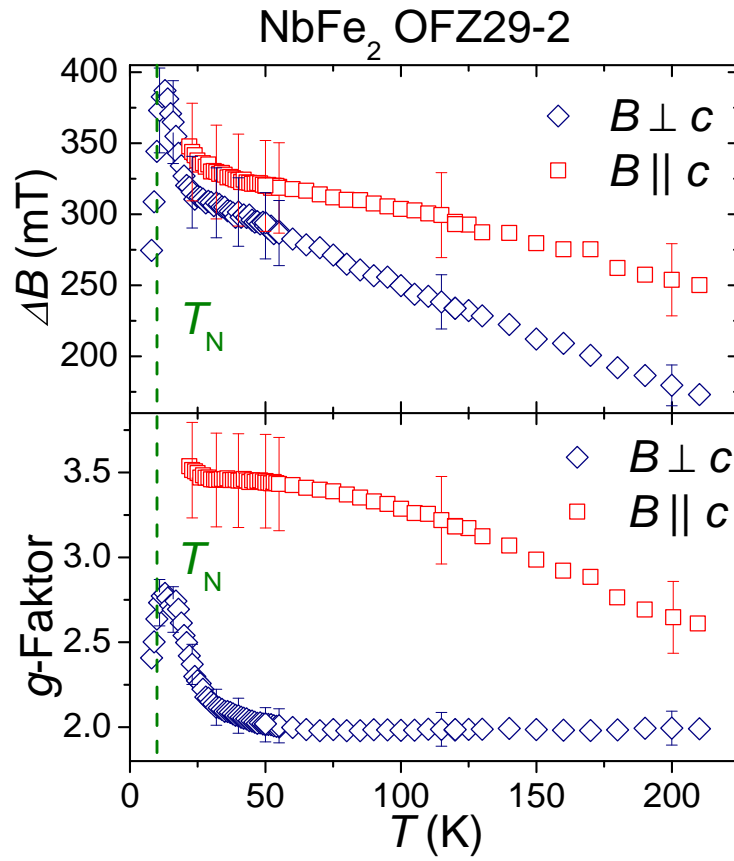


Abb. 5.19 – Temperaturabhängigkeit der Linienbreite (oben) und des g -Faktors (unten) für OFZ29-2 mit $T_N = 10$ K bei 9.4 GHz. Die gestrichelte Linie markiert die Temperatur des Phasenübergangs der Probe.

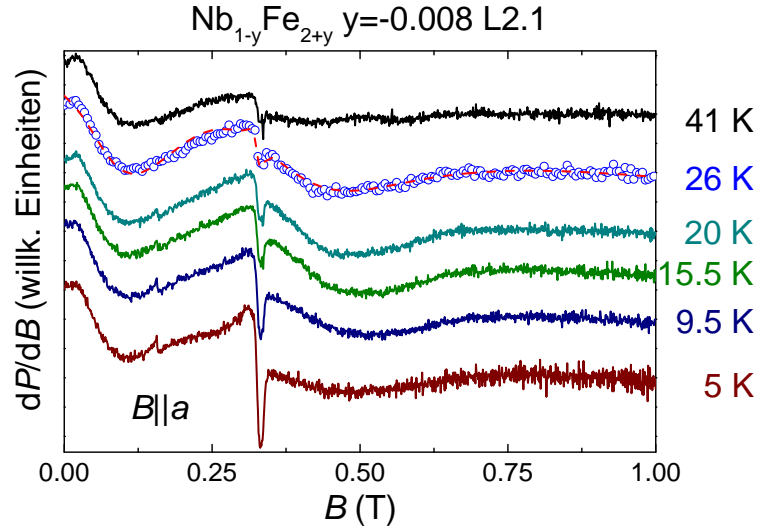


Abb. 5.20 – Typische ESR-Spektren von L2.1 ($T_N = 3.6$ K) für verschiedene Temperaturen und Orientierungen. Die Spektren wurden bei 9.4 GHz aufgenommen. Das schwache und schmale Signal bei 0.16 T hat seinen Ursprung in Fe-Einschlüssen des für Kryostat und Probenröhrchen verwendeten Quarzglas.

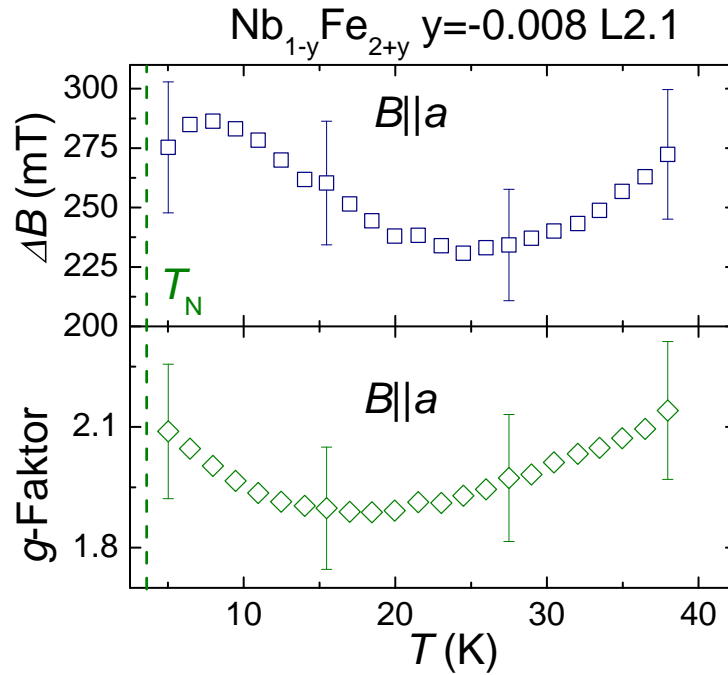


Abb. 5.21 – Temperaturabhängigkeit der Linienbreite (oben) und des g -Faktors (unten) für L2.1 ($T_N = 3.6$ K) bei 9.4 GHz. Die gestrichelte Linie markiert die Temperatur des Phasenübergangs der Probe.

5.5 Zusammenfassung LESR in $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$

In diesem Kapitel wurde die LESR in 4 poly- und 3 einkristallinen Proben von $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ untersucht. Mit den vorhandenen Proben konnte ein großer Teil des Phasendiagrammes dieses Systems untersucht werden (vgl. Abb. 5.2). Die ESR ist in fast allen Proben über weite Temperaturbereiche beobachtbar, und zeigt ein für eine LESR unerwartetes Verhalten. So steigt die Linienbreite in fast allen Proben, außerhalb der kritischen Bereiche nahe den Phasenübergängen, mit sinkender Temperatur an, obwohl der elektrische Widerstand sinkt. Dies wird besonders schön an der polykristallinen Probe mit $y=0.008$ deutlich (Abb. 5.8). Nach der Elliot-Yafet-Theorie sollten Linienbreite und Widerstand aber proportional sein. Eine Verallgemeinerung der Theorie kann diesen Widerspruch aufheben (siehe Kapitel 2.5.2). Ob diese Verallgemeinerung auf $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ anwendbar ist, hängt allerdings von Details der Bandstruktur ab. Es müssen Leitungsbänder existieren, die durch die Spin-Bahn-Kopplung mit nahegelegenen parallelen Bändern wechselwirken können.

Da bisher keine Bandstrukturechnungen zur Verfügung standen, die diese Frage beantworten konnten, wurden eigene Rechnungen mit FPLO durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen zeigen, dass die Fe-Atome auf den 6h-Positionen die Zustandsdichte und damit die Bandstruktur in der Nähe der Fermienergie dominieren. Es zeigte sich außerdem, dass die Bandstruktur von NbFe_2 , die für die verallgemeinerte Elliot-Yafet-Theorie notwendigen Bänder enthält. Ein Fit der experimentellen Daten mit der verallgemeinerten Theorie erreichte eine gute Übereinstimmung. Die so gewonnenen Fitparameter, welche der Abstand der wechselwirkenden Bänder und die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung sind, decken sich sehr gut mit der ermittelten Bandstruktur und der für 3d-Systeme erwarteten Größenordnung der Spin-Bahn-Kopplung. Die verallgemeinerte Elliot-Yafet-Theorie kann also die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Linienbreite, außerhalb der durch die Phasenübergänge beeinflussten Bereiche, sehr gut erklären.

Die Linienbreite der polykristallinen Proben lässt sich nahe der Phasenübergänge mit einem Potenzgesetz (Gl. 2.52) beschreiben. Die ermittelten kritischen Exponenten der Linienbreite variieren zwischen den Proben sehr stark und stimmen nicht mit den Erwartungen für die Symmetrie und Dimensionen von $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ überein. Allerdings ist es bisher nicht klar, ob die Werte aus Tab. 2.1 auch auf itinerante System mit Spinfluktuationen anwendbar sind. Man findet aber deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen magnetischen Phasen, so ist der Exponent für die Nb-reiche Probe mit $y=-0.035$ fast dreimal so groß wie der für die Proben mit $y=0.04$ und $y=0.01$ auf der Fe-reichen Seite des Phasendiagramms. Diese Diskrepanz lässt sich wahrscheinlich mit den unterschiedlichen Ausprägungen des Ferromagnetismus an den jeweiligen Enden des Homogenitätsbereiches erklären. Die Probe mit $y=0.008$ zeigt mit 0.5 den kleinsten Exponenten, und ist auch die einzige der polykristallinen Probe, die keinen Ferromagnetismus zeigt.

Die beobachteten g -Faktoren außerhalb der kritischen Bereiche liegen in einem für die *LESR* erwarteten Bereich. Allerdings ist die Verschiebung bei Annäherung an die Phasenübergänge, trotz des kleinen geordneten Moments, in der selben Größenordnung wie man sie z.B. in *Ni* beobachtet.

Der untersuchte stöchiometrische und der leicht *Fe*-reiche Einkristall zeigen in der Nähe der Phasenübergänge ein bzw. zwei zusätzliche Signale. Leider ließ sich deren Ursache, aufgrund des für die Temperaturabhängigkeit dieser Signale zu kleinen Feldbereiches, nicht abschließend klären. Auch ist nicht klar, warum die Linienbreite des „breiten Signals“ so groß ist. Die Tatsache, dass man in dem qualitativ schlechteren *Nb*-reichen Einkristall keines dieser Signale beobachtet, spricht dafür, dass diese Phänomene mit der magnetischen Ordnung der SDW-Phase zusammenhängen und wahrscheinlich ähnlich wie z.B. in *MnSi* von Resonanzmoden der kritischen Felder der magnetischen Phase herrühren.

Die untersuchten Einkristalle zeigen sehr unterschiedliche Anisotropien der *ESR*-Parameter. So sind die g -Faktoren und Linienbreiten von OFZ28-4 ($y=0.016$) oberhalb von 40 K nahezu isotrop und auch unterhalb dieser Temperatur gibt es nur geringe Unterschiede, was sich erst mit dem Eintritt in die magnetische Phase ändert. In OFZ29-2 ($y=0.0$) findet man dagegen im gesamten Temperaturbereich eine ausgeprägte Anisotropie. Im *Nb*-reichen Einkristall L2.1 ($y=-0.008$) lässt sich die Anisotropie nicht beurteilen, da man nur für $B\parallel a$ ein *ESR*-Signal beobachtet. Diese Ergebnisse deuten an, dass sich der Magnetismus innerhalb der SDW-Phase ändert oder mehrere Phasen existieren. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, benötigt man aber noch weitere Messungen an Einkristallen in dieser Phase.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Elektronenspinresonanz (ESR) stark korrelierter Elektronensysteme mit ferromagnetischen Wechselwirkungen. Es wurden dafür Messungen an den Kondogitter-Systemen CeRuPO und CeOsPO , der Dotierungsreihe $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$, den niederdimensionalen frustrierten Quadratgittern $\text{AA}'\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ sowie in dem schwach ferromagnetischen Metall $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ durchgeführt. Alle genannten Verbindungen zeigen entweder eine ferromagnetische Ordnung oder befinden sich in der Nähe einer ferromagnetischen Instabilität, die die Eigenschaften des stark korrelierten Systems beeinflusst.

Die ESR-Messungen an den Kondogittern CeRuPO und CeOsPO (siehe Kapitel 3.2) konnten weitere Hinweise zum Verständnis der ESR in YbRh_2Si_2 und in Kondogittern liefern. Es zeigte sich, dass das ferromagnetisch ordnende CeRuPO ein deutliches ESR-Signal besitzt, während man im antiferromagnetischen CeOsPO kein solches beobachten kann. Dieses Ergebnis wies auf die Wichtigkeit ferromagnetischer Korrelationen für die Beobachtbarkeit der ESR in diesen Verbindungen hin und lieferte einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung mehrerer theoretischer Betrachtungen, die die ESR in Kondogittern zumindest teilweise erklären konnten [1,2]. Diese Theorien betonen vor allem die Wichtigkeit ferromagnetischer Korrelationen im Zusammenspiel mit der in Kondogittern auftretenden Gitterkohärenz [92, 93, 86]. Die ESR von CeRuPO -Einkristallen zeigt eindeutig die Eigenschaften einer Resonanz von Ce^{3+} mit einem Γ_6 -Grundzustand und lässt sich sehr gut mit einem phänomenologischen Modell von Huber [134] beschreiben. Er berechnet die ESR als kollektive Mode des gekoppelten Spinsystems im anisotropen Magneten. Auch der Ansatz von Kochelaev *et al.* [86] enthält die ESR als kollektive Mode der lokalen Spins und Leitungselektronen, die durch die Kondo- und RKKY-Wechselwirkung gekoppelt sind.

In der Dotierungsreihe $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ findet man ein reichhaltiges magnetisches Phasendiagramm. Bei $x=0.00$ ordnen das Fe und die Ce-Momente antiferromagnetisch, wobei der Fe-Magnetismus eine antiferromagnetische Spindichtewelle (SDW) darstellt. Mit steigendem P-Gehalt wird der itinerante Fe-Magnetismus unterdrückt und der lokale Ce-Magnetismus wird ferromagnetisch. Dem ersten Anschein nach bietet dieses System eine Möglichkeit, die oben genannten Theorien in einem weiteren Kondo-System zu untersuchen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Kondo-Wechselwirkung nur bei hohen P-Konzentrationen eine Rolle

spielt, weil sie durch die starke Austauschwechselwirkung zwischen Fe und Ce unterdrückt wird. Die vorgestellten Theorien zur ESR in Kondogittern sind also hier nicht anwendbar, oder müssen um die Wechselwirkung mit dem Fe erweitert werden. Die ESR in diesem System konnte nur in den Proben mit $0.22 \leq x \leq 0.90$ beobachtet werden. Bei $x=0.90$ wurde eine ESR-Linie mit extremer Breite gefunden, was wahrscheinlich mit dem spinglas-artigen Verhalten in dieser Region des Phasendiagramms im Zusammenhang steht. Ein Vergleich der Anisotropie der ESR-Parameter von CeRuPO und $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ zeigt in beiden eine Γ_6 -Symmetrie des Grundzustands. Eine weitere Besonderheit stellen die Einkristalle $\text{CeFeAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}$ dar, die eine Koexistenz von unkonventioneller Supraleitung und Ferromagnetismus zeigen. Dort war es möglich die ESR auch in der supraleitenden Phase zu detektieren. Diese Messungen sind wahrscheinlich die ersten ESR-Messungen in einem ferromagnetischen Supraleiter überhaupt. Leider konnten die Untersuchungen nur in einem kleinen Temperaturbereich (von 4.0-2.5 K) innerhalb der supraleitenden Phase erfolgen. Es wäre daher äußerst interessant diese zu tieferen Temperaturen fortzusetzen.

Neben den metallischen Ce-Verbindungen wurden auch isolierende Systeme untersucht, und zwar die geschichteten Vanadiumphosphate $\text{AA}'\text{VO}(\text{PO}_4)_2$. Diese zeigen aufgrund ihrer Kristallstruktur ein ausgeprägtes quasi-zweidimensionales Verhalten in ihren magnetischen Eigenschaften. Die V^{4+} -Ionen bilden ein leicht verzerrtes Quadratgitter und wechselwirken über die Seiten des Quadrats ferromagnetisch zum nächsten Nachbarn und über die Diagonale antiferromagnetisch zum übernächsten Nachbarn. Ihre physikalischen Eigenschaften lassen sich deshalb sehr gut im Rahmen des J_1 - J_2 -Modells beschreiben [30]. Die Untersuchungen der ESR (siehe Kapitel 4) zeigten, dass die Linienbreite bei hohen Temperaturen allein von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bestimmt ist. Bei Annäherung an die kollineare antiferromagnetische Phase in diesen Verbindungen divergierte die Linienbreite. Diese Divergenz wird in $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Pb}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ am besten mit einem Kosterlitz-Thouless-Übergang erklärt. Die Existenz eines solchen Übergangs steht allerdings im Gegensatz zu dem J_1 - J_2 -Modell ($d=3$), da es eine andere Symmetrie der Wechselwirkung voraussetzt als für den Kosterlitz-Thouless-Übergang notwendig wäre ($d=2$). Es konnte allerdings gezeigt werden, dass eine Anisotropie in der Ebene zu einem Übergang der Symmetrie führen kann [166]. Dieses Szenario ist auch in der Lage, die bei NMR- und μSR -Messungen [158, 159, 161] gefundenen kritischen Exponenten des Ordnungsparameters zu erklären. Allerdings gibt es bisher keine Vorhersagen wie sich sowohl die ESR als auch NMR oder μSR in einem frustrierten Quadratgitter verhalten sollten. Bis diese Frage geklärt ist, muss man auch davon ausgehen, dass das beobachtete Verhalten von der Frustration in diesen Systemen herrühren könnte. Eventuell wäre es möglich durch Messungen an Einkristallen der dritten Verbindung, die in dieser Klasse untersucht worden ist, $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$, diese Frage zu beantworten. Denn hier wurde kein XY-Verhalten nachgewiesen. Dafür gibt es mehrere Gründe: zum

einen ist in $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$ die Welligkeit und damit die Anisotropie in der Ebene deutlich kleiner als in den anderen Verbindungen, zum anderen ist die Frustration auch größer und könnte somit einen größeren Einfluss auf die ESR haben. Leider erschwert die Form des ESR-Pulverspektrums bei tiefen Temperaturen und vor allem das kleine T_N die Messungen. Es wäre also von großem Interesse Einkristalle dieser Substanz zu untersuchen.

Viele der Eigenschaften der Laves-Phase $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ weisen daraufhin, dass in diesem itineranten System ein Quantenphasenübergang von einem paramagnetischen zu einem ferromagnetischen Metall existiert [167, 168]. An den Nb- bzw. Fe-reichen Enden des Phasendiagramms zeigen sich zwei unterschiedliche ferromagnetische Phasen und dazwischen findet man eine SDW deren genaue Natur bisher nicht entschlüsselt werden konnte [170]. Der Magnetismus und die ESR in diesem System haben ihren Ursprung allein in den Leitungselektronen. Bei den ESR-Untersuchungen zeigte sich ein ungewöhnliches Temperaturverhalten der Linienbreite, welches sich nicht mit der bisher für Leitungselektronenspinresonanz (LESR) etablierten Elliot-Yafet-Theorie [2, 3] vereinbaren ließ. Nach dieser Theorie ist die Linienbreite der LESR proportional zum elektrischen Widerstand der Probe. In $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ zeigte sich aber ein gegenteiliges Verhalten. Die Linienbreite steigt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich mit sinkender Temperatur an, während der Widerstand sinkt. Um diesen Widerspruch aufzulösen, bedurfte es einer verallgemeinerten Elliot-Yafet-Theorie [4, 5], die erst vor kurzem entwickelt wurde, um die LESR in MgB_2 und $(\text{K,Rb})_3\text{C}_{60}$ zu erklären. Um zu entscheiden, ob diese Theorie auch in $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ anwendbar ist, benötigte man eine genaue Kenntnis der Bandstruktur in diesem System. Die bisher veröffentlichten Bandstrukturen sind aber nicht detailliert genug um diese Frage zu beurteilen. Deshalb wurden eigene Rechnungen mit dem DFT-Programm FPLO [61] durchgeführt. Die Analyse der Bandstruktur bestätigte die Anwendbarkeit der verallgemeinerten Elliot-Yafet-Theorie und somit konnte das Temperaturverhalten der Linienbreite erklärt werden. Neben einer Reihe von polykristallinen Proben wurden auch drei Einkristalle mit unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. In den Spektren des stöchiometrischen und des Fe-reichen Einkristall wurden dabei neben dem eigentlichen LESR-Signal weitere Signale gefunden. Die Ursache für diese Signale konnte nicht abschließend geklärt werden, da der zur Verfügung stehende Feldbereich zu klein ist, um die verschiedenen Möglichkeiten gegeneinander abzuwägen. Interessant und bisher auch unverstanden ist der Unterschied in der Anisotropie der ESR-Parameter zwischen dem Fe-reichen und stöchiometrischen Einkristallen: Der stöchiometrische Einkristall zeigte bereits weit oberhalb der magnetischen Ordnung eine ausgeprägte Anisotropie, der Fe-reiche dagegen erst in seiner ferromagnetischen Phase. Dieser Unterschied zwischen den beiden Proben ist unerwartet und wird derzeit intensiv diskutiert.

Insgesamt konnte diese Arbeit einige wichtige Beiträge zur ESR in stark korrelierten Systemen mit ferromagnetischen Wechselwirkungen leisten. Die Ergebnisse

lieferten entscheidende Beiträge zu Fragestellungen der ESR in Kondogitter-Systemen. Es konnte gezeigt werden, dass in den frustrierten Quadratgittern $\text{AA}'\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ wahrscheinlich ein Kosterlitz-Thouless-Übergang existiert und dass die verallgemeinerte Elliot-Yafet-Theorie auch auf ein schwach magnetisches Metall anwendbar ist. Gleichzeitig bleiben aber noch einige Fragen offen oder sind im Zuge der Untersuchungen aufgetaucht:

- Welche Wechselwirkung bestimmt die Linienbreite in den $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ -Verbindungen?
- Welchen Einfluss hat die Frustration auf die Spindynamik in den frustrierten Quadratgittern?
- Warum zeigt der stöchiometrische Einkristall von $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ eine so ausgeprägte Anisotropie bereits in der paramagnetischen Phase?
- Wie äußert sich der Einfluss der itineranten Spinfluktuationen auf die Leitungselektronenspinresonanz?

Um diese Fragen zu beantworten, braucht es einige weitere Experimente, z.B. mit Einkristallen, die bisher nicht zu Verfügung standen. Vor allem ist es aber wichtig, weitere theoretische Betrachtungen der ESR in stark korrelierten Systemen voran zu bringen, um zu einem umfassenden und auch quantitativen Verständnis der ESR Resultate zu gelangen.

Anhang

A.1 Das zweite Moment der Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Hier soll kurz dargestellt werden, wie das zweite Moment des Hamiltonoperators der Dipol-Dipol-Wechselwirkung \mathcal{H}_{DD} berechnet wird:

$$\mathcal{H}_{DD} = g^2 \mu_B^2 \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right]. \quad (\text{A.1.1})$$

Der Vektor \vec{r}_{ij} zeigt von Spin \vec{S}_i zu Spin \vec{S}_j und r_{ij} ist der Betrag dieses Vektors. Um das zweite Moment zu erhalten, muss nun folgende Gleichung berechnet werden [70, 72, 73]:

$$M_2 = - \frac{\text{Sp}([\mathcal{H}_{DD}, S_+][\mathcal{H}_{DD}, S_-])}{\text{Sp}[S_+, S_-]}. \quad (\text{A.1.2})$$

Wobei $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ die Leiteroperatoren und damit die beiden Kommutatoren die statistischen Drehmomente, die auf die Spins wirken, darstellen. Da die Lösung dieser Gleichung mit Standardumformungen überschaubar aber länglich ist, wird hier nur das Ergebnis wiedergegeben. Für eine uniaxiale Symmetrie erhält man Folgendes:

$$M_2 = \sum_{i < j} \left(\frac{\mu_B^2}{r_{ij}^3} \right)^2 \frac{1}{3} S(S+1) (1-3m^2)^2 \{ g_{\perp}^4 + (1-3n^2)^2 g_{\parallel}^4 + 9l^2 m^2 g_{\perp}^4 + 18m^2 n^2 g_{\perp}^2 g_{\parallel}^2 + 9n^2 l^2 g_{\perp}^2 g_{\parallel}^2 \}. \quad (\text{A.1.3})$$

Die Summe läuft über die nächsten und/oder übernächsten Nachbarn. l , m und n sind die Richtungskosinusse des Vektors \vec{r}_{ij} bezüglich der kristallographischen Achsen a , b und c .

A.2 Untersuchte $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ -Proben

Tabelle A.1 – Diese Tabelle stellt die untersuchten Proben der Dotierungsreihe $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ dar.

Probe	x	Einkristall (EK) o. Polykristallin (PK)	ESR?	Anmerkungen
72428	0.00	PK	×	
72421	0.00	EK	×	
724218	0.00	PK	×	
72443	0.15	PK	×	
72444P1	0.22	PK	✓	kleine Intensität
72449	0.27	PK	✓	
72449P1	0.27	PK	✓	
72441_2	0.30	PK	✓	
72441_2_EK2	0.30	EK	✓	Supraltg. & FM
72441_2_EK3	0.30	EK	✓	
72441	0.30	PK	✓	Supraltg. & FM
72441a1	0.30	EK	✓	
72448P2	0.35	PK	✓	
72448	0.35	PK	✓	
72447	0.40	PK	✓	
72447P1	0.40	PK	✓	
72442a1	0.70	PK	✓	
72445	0.90	PK	✓	breite Linie
72445P1	0.90	PK	✓	breite Linie
72403	1.00	beides	×	
72404	1.00	PK	×	
72405	1.00	PK	×	
72409	1.00	PK	×	

Bei einigen polykristallinen Proben traten zusätzliche Signale auf, die durch eine aufwendigere „Reinigung“ von Fremdphasen beseitigt werden konnten. Aus diesem Grund tauchen diese Züchtungen mehrmals in der Tabelle auf.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Sichelschmidt, V. A. Ivanshin, J. Ferstl, C. Geibel, und F. Steglich, *Low Temperature Electron Spin Resonance of the Kondo Ion in a Heavy Fermion Metal: YbRh₂Si₂*, Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 156401.
- [2] R. J. Elliott, *Theory of the Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetic Resonance in Some Semiconductors*, Phys. Rev. **96** (1954) 266.
- [3] Y. Yafet, *g Factors and Spin-Lattice Relaxation of Conduction Electrons*, in *Solid State Physics - Advances in Research and Application* (herausgegeben von F. Seitz und D. Turnbull), Bd. 14, Academic Press (1963), 1–98.
- [4] F. Simon, B. Dora, F. Muranyi, A. Janossy, S. Garaj, L. Forro, S. Bud'ko, C. Petrovic, und P. C. Canfield, *Generalized Elliott-Yafet Theory of Electron Spin Relaxation in Metals: Origin of the Anomalous Electron Spin Lifetime in MgB₂*, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 177003.
- [5] B. Dora und F. Simon, *Electron-Spin Dynamics in Strongly Correlated Metals*, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 137001.
- [6] K. W. H. Stevens, *Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions*, Proc. Phys. Soc. London A **65** (1952) 209.
- [7] L. D. Landau, *On the Theory of Phase Transitions*, Phys. Z. Sowjetunion **11** (1937) 26.
- [8] M. Vojta, *Quantum phase transitions*, Rep. Prog. Phys. **66** (2003) 2069.
- [9] L. Onsager, *Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition*, Phys. Rev. **65** (1944) 117.
- [10] N. D. Mermin und H. Wagner, *Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models*, Phys. Rev. Lett. **17** (1966) 1133.
- [11] L. J. De Jongh, *Introduction to Low-Dimensional Magnetic Systems*, in *Magnetic Properties Of Layered Transition Metal Compounds* (herausgegeben von L. J. de Jongh), *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*, Bd. 9, Kluwer Academic Publishers (1990), 1–51.

- [12] V. L. Berezinskii, *Destruction of Long-range Order in One-Dimensional and 2-Dimensional Systems Possessing a Continuous Symmetry Group I. Classical Systems*, Sov. Phys. JETP **32** (1971) 493.
- [13] V. L. Berezinskii, *Destruction of Long-range Order in One-Dimensional and 2-Dimensional Systems Possessing a Continuous Symmetry Group. II. Quantum Systems*, Sov. Phys. JETP **34** (1972) 610.
- [14] J. M. Kosterlitz und D. J. Thouless, *Ordering, metastability and phase-transitions in two-dimensional systems*, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **6** (1973) 1181.
- [15] J. M. Kosterlitz, *The critical properties of the two-dimensional xy model*, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **7** (1974) 1046.
- [16] P. Fazekas und P. W. Anderson, *On the ground state properties of the anisotropic triangular antiferromagnet*, Philos. Mag. **30** (1974) 423.
- [17] S.-H. Lee, H. Kikuchi, Y. Qiu, B. Lake, Q. Huang, K. Habicht, und K. Kiefer, *Quantum-spin-liquid states in the two-dimensional kagome antiferromagnets $Zn_xCu_{4-x}(OD)_6Cl_2$* , Nat. Mater. **6** (2007) 853.
- [18] J. Villain, R. Bidaux, J.-P. Carton, und R. Conte, *Order as an effect of disorder*, J. Phys. France **41** (1980) 1263.
- [19] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor & Francis Ltd (1993).
- [20] J. Becker, *Untersuchungen der Spindynamik in den zweidimensionalen Antiferromagneten Bariumnickelphosphat und Manganthiophosphat*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1996).
- [21] V. L. Pokrovsky und G. V. Uimin, *Theory of Two-Dimensional Magnets*, in *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds* (herausgegeben von L. J. de Jongh), *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*, Bd. 9, Kluwer Academic Publishers (1990), 53–103.
- [22] R. Gupta, J. DeLapp, G. G. Batrouni, G. C. Fox, C. F. Baillie, und J. Apostolakis, *Phase Transition in the 2D XY Model*, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1996.
- [23] P. Gaveau, J. P. Boucher, L. P. Regnault, und Y. Henry, *Magnetic-field dependence of the phosphorus nuclear spin-relaxation rate in the quasi-two-dimensional XY antiferromagnet $BaNi_2(PO_4)_2$* , J. Appl. Phys. **69** (1991) 6228.

- [24] M. Hemmida, H.-A. K. von Nidda, N. Büttgen, A. Loidl, L. K. Alexander, R. Nath, A. V. Mahajan, R. F. Berger, R. J. Cava, Y. Singh, und D. C. Johnston, *Vortex dynamics and frustration in two-dimensional triangular chromium lattices*, Phys. Rev. B **80** (2009) 054406.
- [25] M. E. Gouvea, F. G. Mertens, A. R. Bishop, und G. M. Wysin, *The classical two-dimensional XY model with in-plane magnetic field*, J. Phys.: Condens. Matter **2** (1990) 1853.
- [26] A. R. Pereira und A. S. T. Pires, *Dynamics of vortices in a two-dimensional easy-plane antiferromagnet*, Phys. Rev. B **51** (1995) 996.
- [27] S. T. Bramwell und P. C. W. Holdsworth, *Magnetization and universal sub-critical behaviour in two-dimensional XY magnets*, J. Phys.: Condens. Matter **5** (1993) L53.
- [28] H. M. Rønnow, A. R. Wildes, und S. T. Bramwell, *Magnetic correlations in the 2D $S=5/2$ honeycomb antiferromagnet $MnPS_3$* , Physica B **276-278** (2000) 676 .
- [29] G. Misguich und C. Lhuillier, *Two-Dimensional Quantum Antiferromagnets*, in *Frustrated Spin System* (herausgegeben von H. T. Diep), World Scientific Publishing (2005), 229–306.
- [30] N. Shannon, B. Schmidt, K. Penc, und P. Thalmeier, *Finite temperature properties and frustrated ferromagnetism in a square lattice Heisenberg model*, Eur. Phys. J. B **38** (2004) 599.
- [31] A. A. Tsirlin und H. Rosner, *Extension of the spin-1/2 frustrated square lattice model: The case of layered vanadium phosphates*, Phys. Rev. B **79** (2009) 214417.
- [32] J. Kondo, *Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys*, Prog. Theor. Phys. **32** (1964) 37.
- [33] M. A. Ruderman und C. Kittel, *Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*, Phys. Rev. **96** (1954) 99.
- [34] T. Kasuya, *A Theory of Metallic Ferromagnetism and Antiferromagnetism On Zeners Model*, Prog. Theor. Phys. **16** (1956) 45.
- [35] K. Yosida, *Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys*, Phys. Rev. **1** (1957) 893.
- [36] L. D. Landau, *The Theory of a Fermi Liquid*, Sov. Phys. JETP **3** (1957) 920.

- [37] P. Coleman, *Introduction to Many Body Physics*, Piers Coleman, <http://www.physics.rutgers.edu/~coleman/620/mbody/pdf/bkx.pdf> (2011).
- [38] W. de Haas, J. de Boer, und G. van d n Berg, *The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures*, Physica **1** (1934) 1115.
- [39] A. Gerritsen, *Low temperature resistance and magnetoresistance of dilute alloys of gold with cobalt*, Physica **25** (1959) 489 .
- [40] A. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge Studies in Magnetism, Cambridge University Press (1997).
- [41] A. A. Abrikosov, *Electron scattering on magnetic impurities in metals and anomalous resistivity effects*, Physics **2** (1965) 5.
- [42] H. Suhl, *Dispersion Theory of the Kondo Effect*, Phys. Rev. **138** (1965) A515.
- [43] P. Nozi res, *A "Fermi-Liquid" Description of the Kondo Problem at Low Temperatures*, J. Low Temp. Phys. **17** (1974) 31, 10.1007/BF00654541.
- [44] P. Coleman, *Local moment physics in heavy electron systems*, AIP Conf. Proc. **629** (2002) 79.
- [45] S. Doniach, *The Kondo Lattice and Weak Antiferromagnetism*, Physica B **91** (1977) 231.
- [46] T. Ohama, H. Yasuoka, D. Mandrus, Z. Fisk, und J. L. Smith, *Anomalous Transferred Hyperfine Coupling in CeCu₂Si₂*, J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 2628.
- [47] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press (2001).
- [48] P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*, World Scientific Publishing (1999).
- [49] R. P. Smith, M. Sutherland, G. G. Lonzarich, S. S. Saxena, N. Kimura, S. Takashima, M. Nohara, und H. Takagi, *Marginal breakdown of the Fermi-liquid state on the border of metallic ferromagnetism*, Nature **455** (2008) 1220.
- [50] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Springer Berlin / Heidelberg (1985).

- [51] G. G. Lonzarich, *The magnetic electron*, in *Electron a centenary volume* (herausgegeben von M. Springford), Cambridge University Press (1997), 109–147.
- [52] M. Uhlarz, C. Pfleiderer, und S. M. Hayden, *Quantum Phase Transitions in the Itinerant Ferromagnet ZrZn_2* , Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 256404.
- [53] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, und T. Vojta, *First Order Transitions and Multicritical Points in Weak Itinerant Ferromagnets*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 4707.
- [54] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, und T. Vojta, *Nonanalytic behavior of the spin susceptibility in clean Fermi systems*, Phys. Rev. B **55** (1997) 9452.
- [55] A. V. Chubukov, C. Pépin, und J. Rech, *Instability of the Quantum-Critical Point of Itinerant Ferromagnets*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 147003.
- [56] G. J. Conduit, A. G. Green, und B. D. Simons, *Inhomogeneous Phase Formation on the Border of Itinerant Ferromagnetism*, Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 207201.
- [57] M. Born und R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, Annalen der Physik **389** (1927) 457.
- [58] P. Hohenberg und W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- [59] J. P. Perdew und Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B **45** (1992) 13244.
- [60] J. P. Perdew, K. Burke, und M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [61] K. Koepernik und H. Eschrig, *Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme*, Phys. Rev. B **59** (1999) 1743.
- [62] F. Bloch, *Nuclear Induction*, Phys. Rev. **70** (1946) 460.
- [63] J. P. Joshi und S. V. Bhat, *On the analysis of broad Dysonian electron paramagnetic resonance spectra*, J. Magn. Reson. **168** (2004) 284.
- [64] F. J. Dyson, *Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect*, Phys. Rev. **98** (1955) 349.
- [65] G. Feher und A. F. Kip, *Electron Spin Resonance Absorption in Metals. I. Experimental*, Phys. Rev. **98** (1955) 337.

- [66] C. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer Berlin / Heidelberg, 3 Aufl. (1996).
- [67] R. Aasa und T. Vännngård, *EPR Signal Intensity and Powder Shapes: A Reexamination*, J. Magn. Reson. **19** (1975) 308 .
- [68] G. R. Eaton, S. S. Eaton, D. Barr, und R. Weber, *Quantitative EPR: A Practitioners Guide*, Springer (2009).
- [69] J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon Press (1990).
- [70] J. H. Van Vleck, *The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals*, Phys. Rev. **74** (1948) 1168.
- [71] P. W. Anderson und P. R. Weiss, *Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance*, Rev. Modern Phys. **25** (1953) 269.
- [72] R. Kubo und K. Tomita, *A General Theory of Magnetic Resonance Absorption*, J. Phys. Soc. Jpn. **9** (1954) 888.
- [73] A. Abragam und B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press (1970).
- [74] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, John Wiley & Sons Inc., 2.überarbeitete Aufl. (1983).
- [75] W. N. Hardy und L. A. Whitehead, *Split-ring resonator for use in magnetic resonance from 200–2000 MHz*, Rev. Sci. Instrum. **52** (1981) 213.
- [76] M. Heinrich, *Dynamische Suszeptibilität niedrigdimensionaler Übergangsmetalloxide*, Dissertation, Universität Augsburg (2004).
- [77] T. Moriya, *Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism*, Phys. Rev. **120** (1960) 91.
- [78] I. Dzyaloshinsky, *A Thermodynamic Theory of "weak" Ferromagnetism of Antiferromagnetics*, J. Phys. Chem. Solids **4** (1958) 241 .
- [79] I. Yamada, H. Manaka, H. Sawa, M. Nishi, M. Isobe, und Y. Ueda, *Temperature and Angular Dependence of Electron Paramagnetic Resonance Line in α' - NaV_2O_5* , J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 4269.
- [80] H. Benner und J. P. Boucher, *Spin Dynamics in the Paramagnetic Regime: NMR and EPR in Two-Dimensional Magnets*, in *Magnetic Properties Of Layered Transition Metal Compounds* (herausgegeben von L. J. de Jongh),

- Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*, Bd. 9, Kluwer Academic Publishers (1990), 323–378.
- [81] M. Oshikawa und I. Affleck, *Electron spin resonance in $S=1/2$ antiferromagnetic chains*, Phys. Rev. B **65** (2002) 134410.
- [82] S. A. Zvyagin, A. K. Kolezhuk, J. Krzystek, und R. Feyerherm, *Electron Spin Resonance in Sine-Gordon Spin Chains in the Perturbative Spinon Regime*, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 017207.
- [83] S. E. Barnes, *Theory of electron-spin resonance of magnetic ions in metals*, Adv. Phys. **30** (1981) 801.
- [84] C. Krellner, T. Förster, H. Jeevan, C. Geibel, und J. Sichelschmidt, *Relevance of Ferromagnetic Correlations for the Electron Spin Resonance in Kondo Lattice Systems*, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 066401.
- [85] W. Götze und P. Schlottmann, *On the longitudinal Static and Dynamic Susceptibility of Spin-1/2 Kondo Systems*, J. Low Temp. Phys. **16** (1974) 87.
- [86] B. I. Kochelaev, S. I. Belov, A. M. Skvortsova, A. S. Kutuzov, J. Sichelschmidt, J. Wykhoff, C. Geibel, und F. Steglich, *Why could electron spin resonance be observed in a heavy fermion Kondo lattice?*, Eur. Phys. J. B **72** (2009) 485.
- [87] J. Sichelschmidt, J. Wykhoff, H. A. Krug von Nidda, I. I. Fazlishanov, Z. Hossain, C. Krellner, C. Geibel, und F. Steglich, *Electron spin resonance of YbIr_2Si_2 below the Kondo temperature*, J. Phys.: Condes. Matter **19** (2007) 016211.
- [88] P. Gegenwart, J. Custers, Y. Tokiwa, C. Geibel, und F. Steglich, *Ferromagnetic Quantum Critical Fluctuations in $\text{YbRh}_2(\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2$* , Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 076402.
- [89] U. Schaufuss, V. Kataev, A. A. Zvyagin, B. Buchner, J. Sichelschmidt, J. Wykhoff, C. Krellner, C. Geibel, und F. Steglich, *Evolution of the Kondo State of YbRh_2Si_2 Probed by High-Field ESR*, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 076405.
- [90] J. Sichelschmidt, J. Wykhoff, T. Gruner, C. Krellner, C. Klingner, C. Geibel, F. Steglich, H.-A. Krug von Nidda, D. V. Zakharov, A. Loidl, und I. Fazlishanov, *Effect of pressure on the electron spin resonance of a heavy-fermion metal*, Phys. Rev. B **81** (2010) 205116.

- [91] J. Wykhoff, *Elektronenspinresonanz im Kondo-Gitter-System YbA_2B_2* , Dissertation, Technische Universität Dresden (2010).
- [92] E. Abrahams und P. Wölfle, *Electron spin resonance in Kondo systems*, Phys. Rev. B **78** (2008) 104423.
- [93] P. Wölfle und E. Abrahams, *Phenomenology of ESR in heavy-fermion systems: Fermi-liquid and non-Fermi-liquid regimes*, Phys. Rev. B **80** (2009) 235112.
- [94] P. Schlottmann, *Electron spin resonance in heavy-fermion systems*, Phys. Rev. B **79** (2009) 045104.
- [95] B. I. Kochelaev und A. M. Safina, *Electron-bottleneck Mode for Paramagnetic Impurities in Metals in the Case of Anisotropic Exchange Interaction*, Phys. Solid State **46** (2004) 226.
- [96] P. W. Anderson, *A poor man's derivation of scaling laws for the Kondo problem*, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **3** (1970) 2436.
- [97] *Kondo effect can help to see Electron Spin Resonance*, Europhysics News **41** (2010) 11.
- [98] A. Hackl und M. Vojta, *Zeeman-Driven Lifshitz Transition: A Model for the Experimentally Observed Fermi-Surface Reconstruction in YbRh_2Si_2* , Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 137002.
- [99] T. W. Griswold, A. F. Kip, und C. Kittel, *Microwave Spin Resonance Absorption by Conduction Electrons in Metallic Sodium*, Phys. Rev. **88** (1952) 951.
- [100] F. Beunu und P. Monod, *The Elliott relation in pure metals*, Phys. Rev. B **18** (1978) 2422.
- [101] P. Monod und F. Beuneu, *Conduction-electron spin flip by phonons in metals: Analysis of experimental data*, Phys. Rev. B **19** (1979) 911.
- [102] D. Shaltiel, *Analysis of the CESR ferromagnetic and paramagnetic itinerant electron compounds - ZrZn_2 , Sc_3In vs TiBe_2* , Helv. Phys. Acta **61** (1988) 505.
- [103] W. M. Walsh, G. S. Knapp, L. W. Rupp, und P. H. Schmidt, *Exchange Enhancement of Conduction Electron Spin Lifetimes in $\text{ZrZn}_{1.9}$* , J. Appl. Phys. **41** (1970) 1081.

- [104] H. Mori und K. Kawasaki, *Theory of Dynamical Behaviors of Ferromagnetic Spins*, Prog. Theor. Phys. **27** (1962) 529.
- [105] S. Chakravarty und R. Orbach, *Electron and Nuclear Magnetic-Relaxation in La_2CuO_4 and Related Cuprates*, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 224.
- [106] A. V. Lazuta, *Relaxation of uniform magnetization precession in La_2CuO_4 above T_N* , Physica C **181** (1991) 127.
- [107] J. Kötzler und H. V. Philipsborn, *Critical Speeding-Up of Spin-Relaxation in CdCr_2Se_4* , Phys. Rev. Lett. **40** (1978) 790.
- [108] M. Heinrich, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, N. Rogado, und R. J. Cava, *Potential Signature of a Kosterlitz-Thouless Transition in $\text{BaNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$* , Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 137601.
- [109] E. Kneller, *Ferromagnetismus*, Springer Verlag (1962).
- [110] J. Lindner, *Ferromagnetische Resonanz an ultradünnen magnetischen Einfach- und Mehrfachlagen der 3d-Übergangsmetalle - Statik und Dynamik*, Dissertation, FU Berlin (2002).
- [111] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, und H. Hosono, *Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05 - 0.12$) with $T_c = 26$ K*, J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296.
- [112] C. Y. Huang, K. Sugawara, und B. R. Cooper, *EPR Studies of Excited State Exchange and Crystal-field Effects in Rare Earth Compounds*, Proc. Int. Conf. Cryst. Field Effects Met. Alloys - (1976) 51.
- [113] S. V. Demishev, A. V. Semeno, H. Ohta, S. Okubo, Y. B. Paderno, N. Y. Shitsevalova, und N. E. Sluchanko, *High-frequency study of the orbital ordering resonance in the strongly correlated heavy fermion metal CeB_6* , Appl. Magn. Reson. **35** (2009) 319.
- [114] C. Krellner, *Ferromagnetische Korrelationen in Kondo-Gittern: YbT_2Si_2 und CeTPO ($T = \text{Übergangsmetall}$)*, Dissertation, Technische Universität Dresden (2009).
- [115] A. Jesche, *3d- und 4f Korrelationen in quaternären Eisenpniktiden: Der Sonderfall $\text{CeFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$* , Dissertation, Technische Universität Dresden (2011).
- [116] C. Krellner und C. Geibel, *Single crystal growth and anisotropy of CeRuPO* , J. Cryst. Growth **310** (2008) 1875.

- [117] M. E. Macovei, *Magnetism in Yb- and Ce-based heavy-fermion metals under pressure*, Dissertation, Technische Universität Dresden (2010).
- [118] C. Krellner, N. S. Kini, E. M. Brüning, K. Koch, H. Rosner, M. Nicklas, M. Baenitz, und C. Geibel, *CeRuPO: A rare example of a ferromagnetic Kondo lattice*, Phys. Rev. B **76** (2007) 104418.
- [119] H. Maeter, H. Luetkens, Y. G. Pashkevich, A. Kwadrin, R. Khasanov, A. Amato, A. A. Gusev, K. V. Lamonova, D. A. Chervinskii, R. Klingeler, C. Hess, G. Behr, B. Büchner, und H.-H. Klauss, *Interplay of rare earth and iron magnetism in RFeAsO (R=La, Ce, Pr, and Sm): Muon-spin relaxation study and symmetry analysis*, Phys. Rev. B **80** (2009) 094524.
- [120] E. M. Brüning, C. Krellner, M. Baenitz, A. Jesche, F. Steglich, und C. Geibel, *CeFePO: A Heavy Fermion Metal with Ferromagnetic Correlations*, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 117206.
- [121] S. Lausberg, *private Mitteilung*, MPI CPfS (2011).
- [122] L. Pourovskii, V. Vildosola, S. Biermann, und A. Georges, *Local moment vs. Kondo behavior of the 4f-electrons in rare-earth iron oxypnictides*, EPL (Europhysics Letters) **84** (2008) 37006.
- [123] J. Dai, J.-X. Zhu, und Q. Si, *f-spin physics of rare-earth iron pnictides: Influence of d-electron antiferromagnetic order on the heavy-fermion phase diagram*, Phys. Rev. B **80** (2009) 020505.
- [124] O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F. M. Grosche, P. Gegenwart, M. Lang, G. Sparn, und F. Steglich, *YbRh₂Si₂: Pronounced non-Fermi-liquid effects above a low-lying magnetic phase transition*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 626.
- [125] Z. Hossain, C. Geibel, F. Weickert, T. Radu, Y. Tokiwa, H. Jeevan, P. Gegenwart, und F. Steglich, *Yb-based heavy-fermion metal situated close to a quantum critical point*, Phys. Rev. B **72** (2005) 094411.
- [126] J. Ferstl, F. Weickert, und C. Geibel, *Magnetic order of well-localized Yb³⁺ moments in Yb₄Rh₇Ge₆*, J. Magn. Magn. Mater. **272** (2004) E71.
- [127] P. Bonville, J. A. Hodges, Z. Hossain, R. Nagarajan, S. K. Dhar, L. C. Gupta, E. Alleno, und C. Godart, *Heavy electron YbNi₂B₂C and giant exchange YbNiBC: ¹⁷⁰Yb Mössbauer spectroscopy and magnetization studies*, Eur. Phys. J. B **11** (1999) 377.
- [128] H. Jeevan, *private Mitteilung*, MPI CPfS (2010).

- [129] K. H. Wienand, B. Elschner, und F. Steglich, *Crystal-Field Splitting and Single-Ion Exchange of Ce and Yb Impurities in Dilute Monopnictides*, J. Magn. Magn. Mater. **28** (1982) 234.
- [130] T. Förster, J. Sichelschmidt, C. Krellner, C. Geibel, und F. Steglich, *Electron spin resonance of the ferromagnetic Kondo lattice CeRuPO*, J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 435603.
- [131] A. N. Anisimov, M. Farle, P. Pouloupoulos, W. Platow, K. Baberschke, P. Isberg, R. Wäppling, A. M. N. Niklasson, und O. Eriksson, *Orbital Magnetism and Magnetic Anisotropy Probed with Ferromagnetic Resonance*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 2390.
- [132] M. Farle, A. N. Anisimov, K. Baberschke, J. Langer, und H. Maletta, *Gyromagnetic ratio and magnetization in Fe/V superlattices*, Europhys. Lett. **49** (2000) 658.
- [133] T. Gruner, *Untersuchung der Elektronenspinresonanz in den Kondo-Gitter-Systemen YbT_2Si_2 ($T=\text{Co, Rh, Ir}$)*, Diplomarbeit, TU Dresden (2010).
- [134] D. L. Huber und M. S. Seehra, *Electron-Paramagnetic Resonance in Anisotropic Magnets*, Phys. Status Solidi B **74** (1976) 145.
- [135] D. L. Huber, *The effects of anisotropy and Yb-Yb interactions on the low-field electron spin resonance in YbRh_2Si_2 and YbIr_2Si_2* , J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 322203.
- [136] T. Gruner, J. Wykhoff, J. Sichelschmidt, C. Krellner, C. Geibel, und F. Steglich, *Anisotropic electron spin resonance of YbIr_2Si_2* , J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 135602.
- [137] J. Sichelschmidt, J. Wykhoff, H. A. K. von Nidda, J. Ferstl, C. Geibel, und F. Steglich, *Spin dynamics of YbRh_2Si_2 observed by electron spin resonance*, J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 116204.
- [138] P. Burgardt und M. S. Seehra, *Electron paramagnetic resonance in gadolinium near T_C* , Phys. Rev. B **16** (1977) 1802.
- [139] F. Spörel und E. Biller, *Electron Spin Resonance in Nickel near T_C* , Solid State Commun. **17** (1975) 833 .
- [140] M. S. Seehra und R. P. Gupta, *Temperature dependence of EPR linewidth of CrBr_3 near T_C* , Phys. Rev. B **9** (1974) 197.
- [141] W. Scheithe, J. Kötzler, und P. Radhakrishna, *Critical Spin-Relaxation in the hard Magnetic Direction of CrBr_3* , Phys. Lett. A **66** (1978) 419.

- [142] D. Huber, *private Mitteilung*, per E-Mail (2010).
- [143] A. Jesche, *private Mitteilung*, MPI CPfS (2011).
- [144] B. I. Kochelaev, *private Mitteilung*, MPI CPfS (2005).
- [145] K. W. Blazey, K. A. Müller, J. G. Bednorz, W. Berlinger, G. Amoretti, E. Buluggiu, A. Vera, und F. C. Matacotta, *Low-field microwave absorption in the superconducting copper oxides*, Phys. Rev. B **36** (1987) 7241.
- [146] E. H. Brandt, *Penetration of Magnetic ac Fields into Type-II Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2219.
- [147] M. W. Coffey und J. R. Clem, *Theory of microwave transmission and reflection in type-II superconductors in the mixed state*, Phys. Rev. B **48** (1993) 342.
- [148] N. Pascher, J. Deisenhofer, H.-A. K. von Nidda, M. Hemmida, H. S. Jeevan, P. Gegenwart, und A. Loidl, *Magnetic fluctuations and superconductivity in iron pnictides as probed by electron spin resonance*, Phys. Rev. B **82** (2010) 054525.
- [149] A. Alfonsov, F. Murányi, V. Kataev, G. Lang, N. Leps, L. Wang, R. Klingeler, A. Kondrat, C. Hess, S. Wurmehl, A. Köhler, G. Behr, S. Hampel, M. Deutschmann, S. Katrych, N. D. Zhigadlo, Z. Bukowski, J. Karpinski, und B. Büchner, *High-field electron spin resonance spectroscopy study of $GdFeAsO_{1-x}F_x$ superconductors*, Phys. Rev. B **83** (2011) 094526.
- [150] J. Sichelschmidt, *private Mitteilung*, MPI CPfS (2011).
- [151] E. Dengler, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, S. Khim, J. S. Kim, K. H. Kim, F. Casper, C. Felser, und A. Loidl, *Strong reduction of the Korringa relaxation in the spin-density wave regime of $EuFe_2As_2$ observed by electron spin resonance*, Phys. Rev. B **81** (2010) 024406.
- [152] R. Melzi, P. Carretta, A. Lascialfari, M. Mambrini, M. Troyer, P. Millet, und F. Mila, *$Li_2VO(Si, Ge)O_4$, a Prototype of a Two-Dimensional Frustrated Quantum Heisenberg Antiferromagnet*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 1318.
- [153] E. Kaul, *Experimental Investigation of New Low-Dimensional Spin Systems in Vanadium Oxides*, Dissertation, Technische Universität Dresden (2005).
- [154] R. V. Shpanchenko, E. E. Kaul, C. Geibel, und E. V. Antipov, *The new lead vanadylphosphate $Pb_2VO(PO_4)_2$* , Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **62** (2006) I88.

- [155] R. Nath, A. A. Tsirlin, H. Rosner, und C. Geibel, *Magnetic properties of $\text{BaCdVO}(\text{PO}_4)_2$: A strongly frustrated spin-(1/2) square lattice close to the quantum critical regime*, Phys. Rev. B **78** (2008) 064422.
- [156] H. Rosner, R. R. P. Singh, W. H. Zheng, J. Oitmaa, und W. E. Pickett, *High-temperature expansions for the J_1 - J_2 Heisenberg models: Applications to ab initio calculated models for $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{SiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{GeO}_4$* , Phys. Rev. B **67** (2003) 014416.
- [157] M. Skoulatos, J. P. Goff, C. Geibel, E. E. Kaul, R. Nath, N. Shannon, B. Schmidt, A. P. Murani, P. P. Deen, M. Enderle, und A. R. Wildes, *Spin correlations and exchange in square-lattice frustrated ferromagnets*, EPL (Europhysics Letters) **88** (2009) 57005.
- [158] R. Nath, Y. Furukawa, F. Borsa, E. E. Kaul, M. Baenitz, C. Geibel, und D. C. Johnston, *Single-crystal ^{31}P NMR studies of the frustrated square-lattice compound $\text{Pb}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)_2$* , Phys. Rev. B **80** (2009) 214430.
- [159] L. Bossoni, P. Carretta, R. Nath, M. Moscardini, M. Baenitz, und C. Geibel, *NMR and μSR study of spin correlations in $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$: An $S = \frac{1}{2}$ frustrated magnet on a square lattice*, Phys. Rev. B **83** (2011) 014412.
- [160] H. J. M. de Groot und L. J. de Jongh, *Field-Induced Phenomena in Two-Dimensional Weakly Anisotropic Heisenberg Antiferromagnets*, in *Magnetic Properties Of Layered Transition Metal Compounds* (herausgegeben von L. J. de Jongh), *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*, Bd. 9, Kluwer Academic Publishers (1990), 379–404.
- [161] P. Carretta, M. Filibian, R. Nath, C. Geibel, und P. J. C. King, *Fluctuations and correlations in a frustrated $S = (1/2)$ square lattice with competing ferromagnetic and antiferromagnetic interactions studied by muon-spin relaxation*, Phys. Rev. B **79** (2009) 224432.
- [162] L. Kan, *Elektronenspinresonanz-Messungen an Er^{3+} und Mn^{2+} in den Hochtemperatur-Supraleiter-Verbindungen $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$* , Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1992).
- [163] V. A. Ivanshin, V. Yushankhai, J. Sichelschmidt, D. V. Zakharov, E. E. Kaul, und C. Geibel, *ESR study of the anisotropic exchange in the quasi-one-dimensional antiferromagnet $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$* , Phys. Rev. B **68** (2003) 064404.
- [164] M. Lohmann, H.-A. Krug von Nidda, M. V. Eremin, A. Loidl, G. Obermeier, und S. Horn, *Charge Order in NaV_2O_5 Studied by EPR*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 1742.

- [165] T. Okubo und H. Kawamura, *Signature of a Z_2 Vortex in the Dynamical Correlations of the Triangular-Lattice Heisenberg Antiferromagnet*, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 084706.
- [166] A. Cuccoli, T. Roscilde, R. Vaia, und P. Verrucchi, *Detection of XY Behavior in Weakly Anisotropic Quantum Antiferromagnets on the Square Lattice*, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 167205.
- [167] M. Brando, W. J. Duncan, D. Moroni-Klementowicz, C. Albrecht, D. Grüner, R. Ballou, und F. M. Grosche, *Logarithmic Fermi-Liquid Breakdown in $NbFe_2$* , Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 026401.
- [168] D. Moroni-Klementowicz, M. Brando, C. Albrecht, W. J. Duncan, F. M. Grosche, D. Grüner, und G. Kreiner, *Magnetism in $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$: Composition and magnetic field dependence*, Phys. Rev. B **79** (2009) 224410.
- [169] A. Neubauer, *Single crystal growth of intermetallic compounds with unusual low temperature properties*, Dissertation, Technische Universität München (2010).
- [170] W. J. Duncan, *Quantum Phase Transitions in $NbFe_2$ and $BaFe_2As_2$* , Dissertation, Royal Holloway College - University of London (2010).
- [171] R. A. Borzi, S. A. Grigera, J. Farrell, R. S. Perry, S. J. S. Lister, S. L. Lee, D. A. Tennant, Y. Maeno, und A. P. Mackenzie, *Formation of a Nematic Fluid at High Fields in $Sr_3Ru_2O_7$* , Science **315** (2007) 214.
- [172] T. Förster, J. Sichelschmidt, D. Grüner, M. Brando, N. Kimura, und F. Steglich, *Electron spin resonance of the itinerant magnets $ZrZn_2$ and $Nb_{1-y}Fe_{2+y}$: A comparison*, J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) 012035.
- [173] M. Date, K. Okuda, und K. Kadowaki, *Electron Spin Resonance in the Itinerant-Electron Helical Magnet $MnSi$* , J. Phys. Soc. Jpn. **42** (1977) 1555.
- [174] J. Inoue und M. Shimizu, *Electronic Structure and Magnetic Properties of off-stoichiometric $NbFe_2$* , J. Magn. Magn. Mater. **79** (1989) 265 .
- [175] A. Subedi und D. J. Singh, *Band structure and itinerant magnetism in quantum critical $NbFe_2$* , Phys. Rev. B **81** (2010) 024422.
- [176] D. A. Tompsett, R. J. Needs, F. M. Grosche, und G. G. Lonzarich, *Doping-driven magnetic instabilities and quantum criticality of $NbFe_2$* , Phys. Rev. B **82** (2010) 155137.

- [177] M. El-Hagary, H. Michor, S. Özcan, M. Giovannini, A. Matar, Z. Heiba, P. Kersch, M. Schönhart, E. Bauer, R. Grössinger, G. Hilscher, J. Freudenberger, und H. Rosner, *Phase formation and ferrimagnetism of $GdCo_9Si_4$* , J. Phys.: Condens. Matter **18** (2006) 4567.
- [178] M. Brando, *private Mitteilung*, MPI CPfS (2011).
- [179] M. Farle, *Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers*, Rep. Prog. Phys. **61** (1998) 755.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Frank Steglich danken, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden anzufertigen. Ausdrücklich möchte ich meinem Betreuer Dr. Jörg Sichelschmidt danken, dessen umfangreiche Kenntnisse und Erfahrungen in der ESR immer eine große Hilfe und Bereicherung waren. Prof. Dr. Alois Loidl danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Manuel Brando danke ich für die vielen Diskussionen zur Kondo-Physik, den schwach magnetischen Metallen und itineranten Spinfluktuationen sowie für die kritische Durchsicht dieses Manuskripts.

Ein besonderer Dank geht an alle, die mich mit Proben „versorgt haben“: Ich danke Dr. Cornelius Krellner, Dr. Anton Jesche und PD Dr. Christoph Geibel für die hervorragenden Poly- & Einkristalle der Ce-Verbindungen sowie für die vielen interessanten Diskussionen im Zusammenhang mit diesen Systemen. Dr. Enrique Kaul, Dr. Roman Shpanchenko und Dr. Ramesh Nath danke ich für die Proben der frustrierten Quadratgitter $\text{AA}'\text{VO}(\text{PO}_4)_2$. Dr. Andreas Neubauer, Daniel Grüner und Rafik Balou danke ich für die zahlreichen Proben von $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$. Außerdem möchte ich Dr. Cornelius Krellner, Dr. Anton Jesche und Christoph Bergmann für die Orientierung einiger Einkristalle danken.

Prof. Dr. Boris Kochelaev und Dr. Alsu M. Skvortsova danke ich für die interessanten Diskussionen zur ESR im allgemeinen und vor allem zu ihrem Modell der ESR in Kondogitter-Systemen. Die Untersuchungen zu diesen Systemen sowie die theoretischen Arbeiten dazu wurden teilweise von der Volkswagen-Stiftung gefördert (I/84689).

Dr. Burkhard Schmidt danke ich für die Einführung und Gespräche zur Physik der niederdimensionalen Systeme und den vielen Erläuterungen zum J_1 - J_2 -Modell. Dr. Helge Rosner und seinen Mitarbeitern danke ich für die Einführung in FPLO und die Unterstützung bei der Durchführung der Bandstrukturechnungen mit diesem Programm.

Dr. Balazs Dora und Dr. Ferenc Simon danke ich für den Dialog zur verallgemeinerten Elliot-Yafet-Theorie.

PD Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda und Dr. Mamoun Hemmida danke ich für die Hinweise zum XY-Modell und den Kosterlitz-Thouless-Übergang. PD Dr.

Hans-Albrecht Krug von Nidda danke ich außerdem für die Diskussionen zur ESR in Kondogitter-Systemen.

Dr. Steffen Wirth hat mir mit seinem Wissen über Anisotropie und Demagnetisierung in Ferromagneten sehr weitergeholfen.

Meinen Bürokollegen Dr. Stefan Ernst, Dr. Jan Wykhoff, Dr. Sven Friedemann, Ariane Haase und Heike Pfau, sowie Alexander Steppke, Stefan Lausberg, Luis Pedrero Ojeda, Thomas Gruner, Christoph Bergmann, Alexander Herzog, Dr. Robert Kuchler, Dr. Fernando Garcia und Dr. Ramzy Daou danke ich für die vielen physikalischen und nicht physikalischen Diskussionen zu allerlei Themen sowie für die angenehme und inspirierende Atmosphäre. Dr. Jan Wykhoff danke ich außerdem dafür, dass er mich zu Beginn meiner Promotion in die ESR eingeführt hat.

Ohne die „Kälte“ des flüssigen Heliums wären die meisten Messungen dieser Arbeit nicht möglich gewesen, deshalb danke ich Jens Schreiber für die Arbeit am Heliumverflüssiger. Unserem Glasbläser Christian Bartsch danke ich für die vielen Probenöhrchen und Glasteile, die ich während meiner Messungen benötigt habe. Für die angenehme Zusammenarbeit möchte ich mich außerdem bei folgenden (ehemaligen) Wissenschaftlern und Mitarbeitern des MPI für Chemische Physik fester Stoffe den Dres. Christophe Candolfi, Guido Donath, Monica Macovei, Lucia Steinke, Stefanie Hartmann, Franziska Weikert, Tanja Westerkamp, Violeta Guritanu, Michael Baenitz, Eva-Maria Brüning, Rajib Sarkar, Thomas Lühmann, Michael Nicklas, Niels Öschler, Michael Maruztky, Micha Deppe, Julia Arndt, Oliver und Ulrike Stockert sowie Robert Borth, Christoph Klausnitzer, Hugo Viera, Sarah Woitschach, Thomas Bauer, Renate Hempel-Weber, Heike Rave und Ulrike Ließ bedanken. Für die vielseitigen Hilfestellungen bei organisatorischen Fragen möchte ich mich bei Uta Prautzsch und Petra Laqua bedanken.

Außerdem möchte ich meiner Frau für ihre Geduld, Motivation und Unterstützung während meiner Promotion danken.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Doktorarbeit wurde am Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe in Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Frank Steglich und Herrn Dr. Jörg Sichelschmidt angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Technischen Universität Dresden an.

Dresden, 28. Oktober 2011